

# Transport électronique dans un assemblée bidimensionnelle de nanoparticules métalliques dispersées dans une jonction tunnem

Nathalie Lidgi

### ► To cite this version:

Nathalie Lidgi. Transport électronique dans un assemblée bidimensionnelle de nanoparticules métalliques dispersées dans une jonction tunnem. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT: . tel-00011925

## HAL Id: tel-00011925 https://theses.hal.science/tel-00011925

Submitted on 12 Mar 2006  $\,$ 

**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.



Présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie Par :

### Nathalie Lidgi

Sujet de la thèse :

### Transport électronique dans une assemblée bidimensionnelle de nanoparticules métalliques dispersées dans une jonction tunnel

Soutenue le 29 novembre 2005 devant le jury composé de :

Alain Friederich Alain Perez Sylvie Rousset Robert Morel Frédéric Nguyen Van Dau Guillaume Viau William Sacks Pierre Seneor Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006

Aux Ocks



Je dois avoir à peu près huit ans, je traverse cette période où les enfants ne cessent de poser des questions. C'est une observation que j'ai faite : lorsque je pose une question à un adulte il me répond, et à mon grand enchantement ma connaissance s'agrandit. Ce jour là, c'est mon institutrice de CE2, madame Legendre, qui fit les frais de mon harcèlement : au terme d'un bon quart d'heure de questionnement ininterrompu, devant les 25 élèves de ma classe je lui posais finalement LA question. Je ne me souviens plus des termes exacts mais à peu de chose près : "Pourquoi la vie ?". Malgré une patience infinie, elle ne pu s'empêcher de me gronder de lui faire perdre son temps dévoilant par là son ignorance.

Ce jour là, j'ai découvert que les adultes ne savaient pas tout. Plus qu'une anecdote, cette journée fut un véritable traumatisme et depuis, je n'ai eu de cesse d'acquérir les connaissances qui me permettraient un jour d'un peu mieux comprendre. La thèse que je viens d'achever a été la voie royale pour approfondir un peu plus mon savoir, c'est pourquoi je voudrais dire un grand

# *Merci !*

Tout d'abord à Alain Friedrich, il m'a accueilli dans son laboratoire durant mon stage de DEA, puis a accepté d'être mon directeur de thèse, cela m'a permis de faire mes premiers pas dans le monde de la recherche, à mon avis la seule manière de savoir un peu plus. Pour diriger ma thèse, il a fait appel à deux encadrants de choc, le premier est Frédéric N'Guyen Van Dau. Il m'a souvent aidé à éclaircir mon raisonnement, m'a beaucoup appris sur comment communiquer mes résultats, surtout il m'a montrée que ce que je croyais être des failles pouvaient être des forces, je le remercie de la confiance qu'il m'a apportée. Le deuxième est Pierre Seneor. Depuis le début de mon stage de DEA il m'a appris à manipuler, élaborer les bonnes expériences et à interpréter les résultats. Plus qu'un encadrant, il a su trouver les mots justes et les solutions lors des diverses périodes que traverse un thésard : joie, doute, défaitisme, enthousiasme, découragement ou entêtement.

D'autres personnes m'ont beaucoup appris durant ces trois années et je voudrais les en remercier. Tout d'abord Annie Vaurès - bientôt rejointe par Cyril Deranlot - qui m'a initiée au maniement de la pulvérisation cathodique. Grâce à elle j'ai pu comprendre quelques uns des secrets de la croissance des matériaux, elle m'a témoignée assez de confiance pour que je puisse m'amuser avec ce formidable instrument. Merci à Jean-Luc Maurice qui m'a appris l'art du MET, grâce à lui je peux frimer devant mes camarades de fac ! J'ai eu le plaisir de

collaborer avec une équipe de chimistes dirigée par Guillaume Viau (ITODYS). En compagnie de Delphine Veautier ils ont effacé les préjugés de lycéenne que j'avais sur la chimie et m'ont montrée la puissance de cette discipline. Ils ont influencé le choix de mes études à venir en me montrant les innombrables possibilités qu'offrent les systèmes mixtes physique et chimique. Je voudrais également remercier les autres chercheurs et ingénieurs avec lesquels j'ai travaillé et qui ont accepté de prendre sur leur temps de manip pour m'élaborer des échantillons. Merci donc à David Babonneau (Laboratoire de Métallurgie de Poitiers) pour son précieux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de grande qualité, merci à Karim Bouzehouane et Eric Jacquet pour leur SrTiO<sub>3</sub> qui donnera plus tard des résultats exceptionnels, j'en suis sure. Et merci à Chantale Chenu pour la qualité de ses coupes transverses.

Un énorme merci à Julian Carrey, il m'a encadré durant mon stage de DEA, et a rédigé un manuscrit de thèse qui m'a été particulièrement utile. Il a toujours répondu à mes questions avec beaucoup de gentillesse. J'espère que la collaboration entre nos deux laboratoires nous donnera à nouveau l'occasion de travailler ensemble.

Le travail accompli n'aurait pas pu être ce qu'il est sans l'ambiance qui règne au sein de l'Unité Mixte de Physique. Evidemment il y a les repas de fin d'année, les pique-niques, les pots sous tout prétexte qui donne la bonne humeur à tous. Mais surtout il y a l'écoute et la tolérance de chacun. En trois ans les problèmes et les difficultés dans un laboratoire peuvent être nombreux, or je n'ai entendu parler que de solutions. Les qualités scientifiques de la plupart des membres du laboratoire son mondialement reconnues, je voudrais souligner le fait que pour autant, aucun d'entre eux n'ait jamais négligé un thésard. Je voudrais donc remercier Albert Fert qui a sans doute insufflé un certain mode de relation lors de la création de ce laboratoire. Merci aux professeurs et maîtres de conférences, Agnès, Madjid et Stéf, pour leurs qualités de pédagogue et leurs conseils. Le sujet de ma thèse est un peu à part dans un laboratoire temple du magnétisme, un grand merci aux permanents en général Javier, Denis, Vincent, Danielle, Jean-Marie, Henri et Frédéric pour ne m'avoir jamais mis à l'écart, pour leur disponibilité et leur patience. Merci aux thésards et post-docs anciens, Julie, Guillemin, Martin, Richard, Manu, Manolo, Karsten, Rozen, Sabrina; et nouveau, Marc, Olivier, Sana, Hélène, Anne, Martin G., Martin S. et Gervasi, d'avoir partagé leurs expériences avec moi et du dynamisme qu'ils apportent. Un merci particulier à Nelly Duvernes, qui gère d'une main de maître l'organisation administrative du laboratoire et qui organise les repas de fin d'année et les crêpes parties...

Puisqu'il s'agit ici de remercier ceux qui ont permis de rendre cette thèse possible je voudrais remercier un certain Jules Ferry qui créa l'école gratuite, laïque et républicaine dont je suis un pur produit. A travers lui je remercie les nombreux enseignants qui, tout au long de ma scolarité, m'ont appris, m'ont étonné et m'ont amusé. Dans certaines histoires on parle de ces professeurs légendaires qui ont changé la vie de leurs élèves. M<sup>lle</sup> Vassort fait partie de ces pédagogues de génie qui ne s'arrêtent pas à enseigner mais éveillent l'envie d'apprendre. C'est son cours qui m'a donnée l'envie de devenir chercheur, je lui en serai éternellement redevable.

Enfin merci à ceux de mon entourage proche qui m'ont soutenue depuis toujours et malgré tout. Je suis issue d'une lignée de femmes fortes obsédées par le fait d'apprendre et de savoir, je les remercie de m'avoir transmis ce gène ! Merci à ma mère de ne jamais m'avoir imposé ses rêves et de m'avoir donné la confiance en moi nécessaire à la réalisation des miens. Enfin merci à Vincent : j'ai débuté ma thèse avec toi comme colocataire, je l'ai finie avec toi la corde au cou, j'espère que nos passions nous mènerons encore vers bien d'autres magnifiques aventures. tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006

# Table des matières

Me	rci !	5	
Tal	ole des matières	9	
Chapitre 1 Introduction			
Chapitre 2 Etat de l'art			
2.1	Les agrégats	17	
	2.1.1 La formation d'agrégats par dépôt d'atomes	18	
	2.1.2 La voie chimique	21	
	2.1.3 Le dépôt d'agrégats en jet libre	23	
2.2	Transport électronique dans les agrégats	24	
Chapitre 3 Modèles et simulations			
3.1	Le blocage de Coulomb	29	
	3.1.1 Un peu d'histoire	29	
	3.1.2 Modélisation électrique	30	
	3.1.3 Les limites du blocage de Coulomb	38	
3.2	Capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats	41	
	3.2.1 Jonction avec un agrégat unique	41	
	3.2.2 Jonction avec une assemblée d'agrégats	44	
3.3	Simulation numérique de la variation de capacité	46	
	3.3.2 Calcul numérique	46	
	3.3.3 Simulations	49	
Ch	Chapitre 4 Variation de capacité de jonctions tunnel à base d'agrégats57		
4.1	Elaboration et caractérisation	58	
	4.1.1 Elaboration des échantillons	58	
	4.1.2 Caractérisation	65	
4.2	Validation des barrières diélectriques	74	
	4.2.2 Propriétés diélectriques et isolantes de l'aluminium oxydé	76	
	4.2.3 Propriétés diélectriques et isolantes de l'alumine cible	78	
	4.2.4 Conclusion	79	
4.3	Variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats	79	
	4.3.1 Jonction tunnel à barrière d'aluminium oxydé et d'alumine cible	80	
	4.3.2 Variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats de cobalt	81	

4.4	Influence des caractéristiques de l'assemblée d'agrégats sur la variation de c	apacité 85
	4.4.2 Influence de la densité d'agrégats	
	4.4.3 Contrôle de la taille des agrégats : vers un fonctionnement à ambiante	température 93
4.5	5 Influence des barrières diélectriques sur la variation de capacité	
	4.5.1 Influence de l'épaisseur des barrières	
	4.5.2 Influence des constantes diélectriques	
Cł	hapitre 5 Conclusion et perspectives	
5.1	Conclusions	
5.2	2 Perspectives	
Ar barri	nnexe A : Variation de capacité due aux agrégats débloqués dans des ières équivalentes	systèmes à 127
Ar	nnexe B : Les capacités variables	
Ar	nnexe C : Injection de spins dans un agrégat unique	
Ar	nnexe D : Jonctions utilisées	
Ré	éférences :	
Ré	ésumé	
Ał	bstract	154

tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006



# Chapitre 1 Introduction

Depuis plusieurs années, des recherches matériau se sont développées à l'Unité Mixte de Physique CNRS / Thales [1] pour réaliser des assemblées d'agrégats ([2], [3], [4], [5] et [6]). Ces travaux font suites à des réalisations d'hétérostructures nanoscopiques complexes (2D) comme par exemple les jonctions tunnel. L'utilisation des agrégats métalliques dans un oxyde (structure capacitive) est en effet très proche de la réalisation d'une jonction tunnel. Les transferts électroniques entre objets isolés de dimensions réduites ([7], [8] et [9]) font aussi suite aux études de transfert électronique dans des jonctions tunnel. Mon arrivée dans le laboratoire coïncide avec cette évolution.

Plus précisément, l'objet de ma recherche a été d'étudier le transport électronique dans une jonction tunnel dans laquelle une assemblée 2D d'agrégats métalliques nanométriques a été insérée. Schématiquement, on peut décrire l'effet étudié de la manière suivante : en appliquant

une faible différence de potentiel entre les électrodes de la jonction, on constate un blocage du courant. Cet effet connu ([10], [11] et [12]), est attribué au blocage de Coulomb qui conduit à empêcher le passage des électrons tant qu'une tension seuil n'est pas atteinte. Il est ainsi possible de charger ou décharger un agrégat en oscillant autour de sa tension seuil. La variation de charges sur l'assemblée d'agrégats et, par conséquent, la capacité différentielle de la jonction, dépend des caractéristiques du système [13] (taille des agrégats, épaisseurs des barrières, etc.).

Dans la première partie du chapitre 2, nous présentons un état de l'art de l'élaboration des agrégats. La seconde partie étant consacrée aux problèmes de transport électronique dans ces agrégats.

Dans le chapitre 3, nous développons les modèles et simulations utilisés pour la compréhension des résultats expérimentaux. Il débute par l'explication du phénomène de blocage de Coulomb et des conditions de son observation (paragraphe 3.1). Ensuite, nous développons un modèle théorique pour décrire la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats (paragraphe 3.2). Dans la dernière partie du chapitre 3, nous simulons le comportement de jonctions de dimensions et de compositions diverses (paragraphe 3.3).

Le chapitre 4 regroupe notre travail expérimental, nous le présentons, le discutons et le comparons avec la théorie précédemment exprimée. Il sera segmenté de la manière suivante :

-Description du protocole expérimental, ainsi que de l'instrumentation (paragraphe 4.1).

-Discussion de la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats (paragraphes 4.2 et 4.3)

Après avoir déterminé les propriétés isolantes et diélectriques des barrières tunnel, nous présentons la variation de capacité d'une jonction à base d'agrégats de cobalt. Nous décrivons le comportement capacitif d'un tel système et nous montrons qu'il correspond aux prédictions du modèle.

-Discussion de la variation de capacité d'une jonction tunnel en fonction de la nature de l'assemblée d'agrégats qui y est insérée (paragraphe4.4)

La densité et la distribution en taille des agrégats sont des paramètres clés de la variation de capacité. Nous montrons l'influence de la densité d'agrégats grâce aux résultats issus de la collaboration avec le groupe nanostructures de G. Viau du laboratoire ITODYS. Pour ce faire, des nanoparticules de ruthénium

élaborées par voie chimique ont été insérées dans des jonctions tunnel élaborées par voie physique (pulvérisation cathodique).

Nous présentons également, les résultats d'une étude menée sur la croissance d'agrégats par pulvérisation cathodique sur un substrat d'alumine soumis à un plasma d'argon. La dispersion en taille des agrégats est ainsi considérablement réduite et les agrégats obtenus sont de très petite taille (< 2 nm). Nous montrons ainsi que le transport électronique dans des jonctions tunnels à base d'agrégats à température élevée dépend de la taille des agrégats.

-Discussion de l'influence des paramètres des barrières diélectriques sur la variation de capacité (paragraphe 4.5)

L'épaisseur ainsi que les constantes diélectriques des barrières isolantes situées de part et d'autre de l'assemblée d'agrégats agissent sur la variation de capacité. Non seulement sur son amplitude, mais aussi sur la fréquence d'utilisation et sur les pertes du système.

En guise de conclusion, nous montrons l'impact potentiel de ces résultats dans deux thèmes de recherche. D'une part, pour le long terme, dans des composants où l'on cherche à isoler des spins avec pour objectifs des dispositifs que l'on peut associer à la problématique de l'informatique quantique. Et d'autre part, une incidence de mes travaux dans un thème de recherche appliquée : les oscillateurs à fréquence variable commandés en tension.



# **Chapitre 2 Etat de l'art**

# 2.1 Les agrégats

Les caractéristiques de l'assemblée d'agrégats sont critiques dans le comportement capacitif des jonctions tunnel, aussi avons-nous analysé les différentes voies d'élaboration existantes. Nous présentons ici les plus connues, une attention particulière est portée à la formation d'agrégats par dépôt d'atomes, car nous avons privilégié cette technique de dépôt.

## 2.1.1 La formation d'agrégats par dépôt d'atomes

Dans ce paragraphe, nous nous attachons à expliquer de manière empirique la formation d'agrégats, lors d'un dépôt d'atomes sur une surface. Le lecteur intéressé par un exposé plus détaillé pourra se reporter à la référence [14].

La formation d'agrégats par dépôt d'atome peut être envisagée de plusieurs manières. La vision thermodynamique explique le mode de croissance par des considérations énergétiques. Il est ainsi possible de distinguer trois cas :

#### • La croissance Franck - Van der Merwe

C'est un mode de croissance 2D dans lequel la croissance d'une couche sur un substrat est énergétiquement favorable et les atomes se répartissent en une couche complète, recouverte par une seconde couche et ainsi de suite. Le mode de croissance Franck - Van der Merwe est adopté par les gaz rares sur le graphite ou certain métaux, par des métaux sur métaux ou par des semi-conducteurs sur semi-conducteur.

#### • La croissance Volmer - Weber

C'est un mode de croissance 3D dans lequel la croissance d'une couche sur un substrat n'est pas énergétiquement favorable et les atomes auront tendance à se regrouper en agrégats pour laisser une partie du substrat à nu. C'est le mode de croissance adopté par les métaux sur isolants, halogénures alcalins ou sur le graphite.

#### • La croissance Strantski - Krastanov

C'est un mode de croissance mixte dans lequel les conditions énergétiques sont alors favorables à une croissance 2D, mais pour des raisons cinétiques (mode pseudo Stranski - Krastanov) ou, dans le cas de matériaux épitaxiés et contraints (vrai mode Stanski - Krastanov), la croissance est dans un premier temps 2D puis évolue vers un régime 3D.

Une vision cinétique est également envisageable, elle prédit la croissance à partir du mouvement des atomes puis des agrégats sur la surface.

### 2.1.1.1 Les atomes sur la surface

Un atome sur une surface est une particule dans un champ de potentiel. Les puits et barrières de potentiel sont dus à la topologie de la surface mais également aux relations chimiques entre l'atome déposé et ceux de la surface. Lors d'un dépôt d'atomes sur une surface, plusieurs situations peuvent se produire :

### • La diffusion

Les atomes diffusent sur la surface, de manière isotrope ou non.

#### • L'agrégation

Deux atomes se lient formant un agrégat ou un atome vient grossir un agrégat déjà existant.

#### • La dissociation

Un atome quitte un agrégat. Ce phénomène est énergétiquement activé, il dépend donc du nombre d'atomes présents dans l'agrégat, de leur énergie de liaison et de la température (température de dépôt ou de recuit). C'est la dissociation qui est à l'origine du mûrissement d'Ostwald [15], mécanisme qui favorise la disparition des petits agrégats au profit des plus gros.

### • La désorption ou l'évaporation

Un atome quitte la surface. Ce phénomène est d'autant plus probable que l'énergie de liaison matériau déposé / substrat est faible.

### • La diffusion périphérique

Un atome diffuse à la périphérie d'un agrégat mais lui reste lié.

#### • Le piégeage par un défaut

Un atome est piégé par le puits de potentiel formé par un défaut de la surface. Ce dernier peut être de nature topologique, chimique (impureté) ou mixte (lacune...). Le piégeage est caractérisé par la longue durée de séjour de l'atome dans le puits de potentiel.

### 2.1.1.2 Les agrégats sur la surface

Dans certaines conditions, le dépôt d'atome sur une surface donne naissance à des agrégats. Nous décrivons ici les étapes de leur croissance et les illustrerons par le dépôt d'or sur chlorure de sodium (figure 2.1).



<u>figure 2.1</u>: Les étapes de la croissance d'or sur NaCl à 250°C pour (a) 0,5 (b) 1,5 (c) 4 (d) 8 (e) 10 (f) 15 (g) 30 et (h) 85 minutes de dépôt (d'après [16]).

### • La nucléation

La nucléation peut être homogène - lorsque les agrégats sont formés par la rencontre d'atomes sur la surface - ou hétérogène. Dans ce dernier cas, les agrégats sont formés par le piégeage d'atomes dans les défauts du substrat.

La nucléation est caractérisée par une forte augmentation de la densité (figure 2.1a et b), elle se termine lorsque la densité a atteint son maximum. Durant l'étape de nucléation, il y a compétition entre l'incorporation de nouveaux atomes dans les agrégats et la dissociation qui tend à diminuer la taille des agrégats.

#### • *La croissance*

Durant l'étape de croissance (figure 2.1c à e), tous les atomes arrivant sur la surface sont incorporés dans des agrégats. La taille des agrégats augmente alors que leur densité reste stable. La croissance prend fin lorsque la densité commence à diminuer.

### • *La coalescence*

Lorsque deux agrégats sont assez gros pour se toucher, ils coalescent (figure 2.1e à g) pour ne former qu'un unique agrégat. Dans le cas d'agrégats solides, cette étape se traduit par une diminution de la densité.

### • La percolation

La dernière étape de la croissance d'agrégats est la percolation : lorsque les agrégats ne coalescent plus assez vite pour garder leur forme d'équilibre, ils finissent par recouvrir toute la surface. C'est ce que l'on observe figure 2.1h.

### 2.1.1.3 Conclusion

La majorité des assemblées d'agrégats déposées durant ce travail l'ont été par dépôt d'atomes. La vision cinétique nous a été particulièrement utile pour élaborer de nouvelles stratégies de croissances des agrégats. Comme nous le verrons au paragraphe 4.4.3, Nous avons essayé de gérer la création de défauts à la surface du substrat de manière à augmenter le piégeage des atomes et à contrôler la dissociation des agrégats.

Il existe cependant d'autres voies de formations d'agrégats que nous présentons maintenant.

### 2.1.2 La voie chimique<sup>1</sup>

La synthèse chimique de nanoparticules métalliques est sans doute l'une des plus anciennes voies d'élaboration d'agrégats. Les chimistes parviennent à fabriquer de grandes quantités d'agrégats par différentes méthodes, les plus utilisées étant la réduction de sels métalliques

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mes connaissances en chimie étant celles d'une physicienne, cette partie de l'état de l'art s'appuient sur la thèse de F. Dumestre [17].

(par voie chimique, électrochimique ou photo assistée) ([18], [19], [20]) et la décomposition de complexes organométalliques ([21], [22]).

C'est en 1857 que M. Faraday synthétisa une solution d'agrégats d'or de tailles nanométriques [23] par réduction d'acide tétrachloroaurique (le sel métallique) en présence de phosphore (l'agent réducteur).

Cette méthode est encore très utilisée aujourd'hui pour la formation d'agrégats métalliques, bimétalliques d'alliages ou de structure cœur-coquille ([24], [25]). C'est une méthode simple à mettre en œuvre puisqu'elle fait appel à l'utilisation de sels métalliques disponibles dans le commerce et généralement stables à l'air.

La décomposition de complexes organométalliques [21] est une technique souvent plus délicate car les réactions doivent se faire sous atmosphère contrôlée et souvent à haute température. Cependant, les solutions ainsi obtenues sont souvent moins polluées et il est possible d'obtenir une faible dispersion en taille (de l'ordre de 5%) des nanoparticules.

Les agrégats en solution ainsi obtenus doivent être stabilisés pour empêcher leur coalescence. On ajoute à la solution un agent stabilisant qui enrobe la nanoparticule d'une sorte de coque protectrice. Trois types de stabilisation existent : la première est une stabilisation stérique qui consiste en l'adsorption de polymères ou de ligands organiques [26], [27], [28] à la surface des agrégats. Les molécules forment une barrière physique empêchant les agrégats de coalescer (cf. figure 2.2).



figure 2.2: Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par un ligand ou un polymère.

Il est également possible de stabiliser les nanoparticules électrostatiquement, en injectant, dans la solution, des composés ioniques. Les agrégats ont alors une charge de surface qui va les éloigner les uns des autres [29].

Enfin, une stabilisation mixte est possible lorsque les agents stabilisants sont des molécules porteuses de charge. Ces tensioactifs ont une tête polaire et une queue hydrophobe. En fonction du milieu dans lequel ils sont injectés (aqueux ou organique), les assemblages seront des micelles directes ou inverses [30].

La voie chimique est donc multiple, elle permet d'obtenir de grandes assemblées de nanoparticules à un ou plusieurs composés, métalliques ou semi-conducteurs [31]. Ces solutions colloïdales trouvent des applications diverses telles que la catalyse, l'enregistrement magnétique ou l'élaboration de capteurs photosensibles. Aujourd'hui l'élaboration de nanoparticules par voie chimique s'oriente principalement vers le contrôle de la forme des nanoparticules ([31], [32]). Les voies possibles d'auto-organisation sont également intensivement explorées ([33], [34], [35]).

# 2.1.3 Le dépôt d'agrégats en jet libre

Cette technique consiste à fabriquer les agrégats par voie physique et ensuite à les déposer. Dans un premier temps une vapeur du matériau à agréger est formée par ablation laser [36], pulvérisation [37], etc. Ce gaz est ensuite brutalement refroidit, cela a pour conséquence de condenser le gaz métallique en agrégats de différentes tailles [38]. Il est possible de réaliser des agrégats à partir de forme ionique des métaux. Cette méthode s'avère particulièrement intéressante car les agrégats sont alors chargés et il devient possible de sélectionner ceux que l'on veut déposer grâce à un système de champ magnétique. Il est ainsi possible d'obtenir des assemblées d'agrégats dont la distribution en taille est très piquée et centrée autour d'un diamètre allant de 1 nm à 10 nm [39].

Actuellement, la recherche dans ce domaine porte sur la manière dont les agrégats arrivent sur la surface. En effet, un faisceau d'agrégats très énergétique peut les enterrer dans le substrat et sans doute les endommager. C'est pourquoi de nombreuses études sont menées sur les faisceaux d'agrégats de faible énergie qui permettent de "déposer" les agrégats à la surface du substrat [40]. Or, comme nous l'avons vu plus haut, les agrégats sont mobiles sur une surface et peuvent par conséquent se réorganiser en gros agrégats. Différentes voies sont explorées de manière à pouvoir fixer les agrégats sur la surface, soit en trouvant la bonne énergie de dépôt, soit en préparant la surface [41].

# 2.2 Transport électronique dans les agrégats

Le transport électronique dans les agrégats a été intensivement étudié depuis les premières observations du blocage de Coulomb il y a cinquante ans. C'est en effet ce phénomène qui caractérise l'injection électronique dans des agrégats métalliques ou semi-conducteurs de dimensions réduites. Il a donné lieu à une littérature fournie du point de vue théorique comme expérimental. Un bref état de l'art et une explication en est donné dans la première partie du chapitre 3. Le blocage de Coulomb autorise le passage séquentiel des électrons à travers les agrégats, c'est pourquoi il a également été le point de départ d'une nouvelle discipline : l'électronique à un électron.

Les physiciens ont imaginés de nombreux dispositifs à un électron, on en trouvera une revue détaillée dans les références ([42], [43]). Le plus célèbre d'entre eux est sans doute le transistor à un électron (ou SET) [44], un schéma de ce dispositif est donné figure 2.3. Grâce au blocage de Coulomb le passage du courant est séquentiel entre le drain et la source via l'agrégat. La tension appliquée à la grille permet de commander ce courant.



figure 2.3 : Schéma de principe du transistor à un électron (SET).

Il existe deux principales stratégies d'élaborations des transistors à un électron. La première consiste à fabriquer un îlot métallique unique relié aux électrodes source et drain par deux jonctions tunnel et dont le niveau de Fermi est contrôlé par couplage capacitif, par l'intermédiaire d'une électrode de grille [45]. Le défi technologique de cette catégorie de dispositifs est non négligeable. En effet, la résolution de la lithographie (même électronique) ne permet pas la création d'un agrégat de quelques nanomètres, il faut donc avoir recours à quelques ruses, par exemple évaporer de l'aluminium sous trois angles différents, de manière

à créer des électrodes suffisamment proches des îlots métalliques pour assurer le courant tunnel (figure 2.4a)

La deuxième voie d'élaboration consiste à déposer des grandes assemblées d'agrégats sur les électrodes, réalisées auparavant par des techniques de lithographie classique [46] (figure 2.4b).





figure 2.4 : (a) SET à îlot unique (d'après [45]). Les électrodes et l'îlot sont obtenus par évaporation d'aluminium sous trois angles différents. (b) SET à agrégats multiples (d'après [46]). Les agrégats sont obtenus à l'aide d'une source ionique à métal liquide, les nanoparticules sont gravées après dépôt de manière à n'en garder qu'une ligne reliant la source et le drain.

Si le transport électronique dans des agrégats isolés est l'objet de nombreuses recherches, il n'en est pas de même de l'injection d'électrons dans des assemblées d'agrégats. Citons tout de même les cellules mémoires à grille flottante granulaire. Le principe est d'injecter un électron dans une série d'agrégats (la grille flottante) dont la taille et l'espacement sont choisis de manière à empêcher l'effet tunnel entre agrégats (figure 2.5). On espère ainsi augmenter de façon significative les temps de rétention en empêchant le déchargement total de l'information lors de l'apparition d'un éventuel courant entre le canal et la grille ([47], [48]).

Un autre type de mémoire a été proposé, utilisant les propriétés d'une multicouche d'agrégats situés entre la grille de contrôle et la grille flottante d'une mémoire flash classique [49]. Dans ce cas, la charge et la décharge de la grille flottante se font par l'intermédiaire des îlots. Les avantages de cette nouvelle technologie sont d'une part de pouvoir réduire les tensions sur le composant lors des opérations d'écriture et d'effacement et, d'autre part, d'augmenter le temps de rétention grâce au phénomène de blocage de charge propre au blocage de Coulomb.



<u>figure 2.5</u> : (a) Schéma du système et (b) diagramme de bande durant l'injection, (c) la rétention et (d) la décharge de l'électron du nanocristal (d'après [47]).

L'étude de jonctions tunnel à base d'une assemblée 2D d'agrégats est originale, car c'est l'une des premières fois où l'on s'intéresse à l'injection électronique perpendiculairement au plan de l'assemblée. L'application de ces systèmes comme capacité variable serait alors particulièrement novatrice. tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006



# **Chapitre 3 Modèles et simulations**

## 3.1 Le blocage de Coulomb

## 3.1.1 Un peu d'histoire...

Au début des années 1950 ([50], [51], [52]), des études sont menées sur le transport électrique au travers de très fines couches métalliques insérées dans un isolant. On remarque alors que la résistance de telles couches granulaires augmente considérablement aux basses températures et que cet effet est d'autant plus fort que le champ électrique appliqué est faible. Une tentative d'explication est alors donnée : le dépôt d'une faible épaisseur de métal sur un isolant donne naissance à une assemblée d'agrégats. La taille de ces îlots métalliques est si

petite qu'un électron doit traverser, par effet tunnel, deux barrières de potentiel (la première due à l'isolant et la seconde à la taille de l'agrégat) avant d'atteindre l'agrégat. En 1962, C. A. Neugebauer et M. B. Webb [53] développent une théorie d'effet tunnel activé par une énergie électrostatique. Dès lors, on se référera à cette énergie comme au gap de Coulomb.

En 1968, I. Giaever et H. R. Zeller [54] mesurent la résistance différentielle de particules d'étain oxydées prises en sandwich entre deux électrodes d'aluminium. Ils mesurent et expriment la tension seuil de blocage de ces particules en fonction des capacités de part et d'autre des agrégats. Il faudra, cependant, attendre les années 1980 pour qu'un modèle rigoureux (le modèle dit orthodoxe) soit dérivé ([55], [56], [57]).

A la fin des années 1980, les dispositifs expérimentaux sont devenus suffisamment performants pour permettre l'observation d'escalier de Coulomb ([58], [59]). Ces observations sont cependant rendues difficiles par la mesure simultanée d'un grand nombre. L'utilisation du STM a permis de palier à ce problème en ne mesurant qu'un seul agrégat à la fois ([60], [61]).

Nous présentons ici le blocage de Coulomb d'une manière déjà largement diffusée ([10], [11], [12]) : la minimisation de l'énergie du système nous permettra de comprendre comment les électrons viennent charger l'agrégat un par un. Pour une revue détaillée du blocage de Coulomb et de ses utilisations, le lecteur pourra se référer aux références [10] à [12].

# 3.1.2 Modélisation électrique

Etudions le passage du courant à travers un système tel que celui décrit figure 3.1a : un agrégat métallique (le disque blanc) est noyé dans le diélectrique (en gris) d'une jonction tunnel. Le schéma électronique correspondant est présenté figure 3.1b.



<u>figure 3.1</u>: (a) Agrégat métallique noyé dans une jonction tunnel et (b) schéma électronique correspondant.

#### <u>Conventions</u>

La présence d'un agrégat métallique au sein de la jonction fait apparaître deux nouvelles jonctions, numérotées 1 et 2 sur la figure 3.1a. La finesse des deux isolants autorise le passage des électrons par effet tunnel lors de l'application d'une tension au système. Chaque électron présent sur la première électrode a donc une probabilité non nulle de traverser la première barrière jusqu'à l'agrégat, puis une autre probabilité de joindre la deuxième électrode via la seconde barrière.

Ainsi les barrières diélectriques ont un caractère dual : lorsque les électrons se trouvent sur l'agrégat ou sur l'électrode, ce sont des condensateurs. Pendant qu'ils les traversent, les électrons les perçoivent comme des résistances. Les jonctions tunnel sont donc des systèmes duaux "résistance - condensateur", c'est pourquoi, nous les symboliserons par la figure 3.2 ([10], [62]).



figure 3.2: Représentation électronique d'une jonction tunnel.

Les paramètres pertinents de la jonction 1 (respectivement la jonction 2), sont donc sa capacité  $C_1$  et sa résistance  $R_1$  (respectivement  $C_2$  et  $R_2$ ). La première électrode (celle située

près de la jonction 1) a une charge  $-Q_1$ , la deuxième électrode (celle située près de la jonction 2) une charge  $Q_2$ . L'agrégat a un nombre entier de charges Q = -ne.

### • Calcul de l'énergie totale de la jonction

Commençons par poser les équations fondamentales du circuit de la figure 3.1 :

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2$$

$$\begin{cases} Q_1 = C_1 V_1 \\ Q_2 = C_2 V_2 \end{cases}$$

$$(3.3) Q - Q_1 + Q_2 = 0;$$

(3.4) 
$$Q = -ne \text{ où } e = 1,6 \ 10^{-19} \text{ C et } n \in \mathbb{Z}$$

L'énergie totale du système est donnée par la somme des énergies potentielles électrostatiques, desquelles on soustrait le travail effectué par la source de tension pour apporter ou enlever des charges de l'îlot métallique :

$$(3.5) E_{tot} = E_P - W$$

### • Calcul de l'énergie potentielle

L'énergie potentielle est celle emmagasinée dans les deux condensateurs :

(3.6) 
$$E_{p} = \frac{Q_{1}^{2}}{2C_{1}} + \frac{Q_{2}^{2}}{2C_{2}} = \frac{C_{1}V_{1}^{2}}{2} + \frac{C_{2}V_{2}^{2}}{2}$$

Des équations (3.1), (3.2), (3.3) et (3.4) on déduit :

(3.7) 
$$\begin{cases} V_1 = \frac{C_0}{C_1} (V - \frac{ne}{C_2}) \\ V_2 = \frac{C_0}{C_2} (V + \frac{ne}{C_1}) \end{cases}, \text{ avec } C_0 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \text{ la capacité des deux} \end{cases}$$

condensateurs en série.

Nous trouvons alors :

(3.8) 
$$E_{P} = \frac{C_{0}}{2} (V^{2} + \frac{(ne)^{2}}{C_{1}C_{2}}) = E_{0} + E_{n} = E_{0} + n^{2}E_{C}$$

 $E_0$  est l'énergie du système lorsque l'agrégat ne stocke pas de charges. Le second terme,  $E_n$ , est une énergie d'origine électrostatique due à la présence de n électrons sur l'agrégat. L'énergie à atteindre pour amener le premier électron sur l'agrégat est appelée énergie de charge ou énergie de Coulomb, elle s'écrit :

(3.9) 
$$E_{\rm C} = \frac{1}{2} \frac{{\rm e}^2}{{\rm C}_1 + {\rm C}_2}$$

### • Calcul du travail effectué par le générateur de tension

Le travail est défini par l'intégrale sur le temps de la puissance délivrée par la source :

(3.10) 
$$W = \int V.i(t)dt = V\Delta Q$$

Où  $\Delta Q$  est la charge transférée par la source de tension, c'est-à-dire le nombre d'électrons qui tunnellent vers l'agrégat, mais aussi la charge de polarisation due au changement de potentiel électrostatique sur l'îlot métallique.

### • Convention

Soit  $n_1$  et  $n'_1$  (respectivement  $n_2$  et  $n'_2$ ) le nombre de charges sur la première électrode (respectivement la seconde électrode) avant et après un évènement tunnel. Si un électron quitte l'agrégat en traversant, par effet tunnel, la première barrière, c'est-à-dire :

$$(3.11) n'_1 = n_1 + 1$$

Alors le nombre de charge sur l'îlot devient :

(3.12) 
$$n' = n - 1$$

D'après l'équation (3.7), l'événement tunnel dans la jonction 1 implique que la tension de la jonction 2 devienne :

(3.13) 
$$V'_2 = V_2 - \frac{C_0}{C_1 C_2} e$$

Autrement dit, pour compenser le transfert de  $n_1$  électrons par la première barrière, la source de tension doit fournir un travail :

(3.14) 
$$W(n_1) = n_1 V C_2 (V_2 - V_2) = -n_1 e V \frac{C_0}{C_1}$$

Un raisonnement similaire nous permet de trouver le travail dû au transfert d'une charge à travers la jonction 2 :

(3.15) 
$$W(n_2) = -n_2 eV \frac{C_0}{C_2}$$

### • Minimisation de l'énergie totale

Finalement, l'énergie totale du circuit s'écrit :

(3.16) 
$$E_{tot} = E_{p} - W = \frac{C_{0}}{2} \left( V^{2} + \frac{(ne)^{2}}{C_{1}C_{2}} \right) + eVC_{0} \left( \frac{n_{1}}{C_{1}} + \frac{n_{2}}{C_{2}} \right)$$

Lorsque la tension aux bornes de la jonction croît, la répartition des charges (sur les électrodes ou sur l'agrégat) évolue de manière à ce que le système soit dans la configuration d'énergie la plus basse. Etudions les quatre transitions électroniques possibles :

$$\underline{\mathbf{Cas} \mathbf{A}}: \begin{cases} \mathbf{n}_1' = \mathbf{n}_1 - 1 \\ \mathbf{n}' = \mathbf{n} + 1 \end{cases} \qquad \boxed{}$$

La différence d'énergie entre état final et état initial est :

(3.17) 
$$\Delta E_{A} = \frac{C_{0}}{2} \frac{(2n+1)e^{2}}{C_{1}C_{2}} - \frac{C_{0}eV}{C_{1}}$$

Pour que l'état final soit énergétiquement plus avantageux, il faut avoir  $\Delta E_A < 0$ , soit :

(3.18) 
$$V > \frac{(2n+1)e}{2C_2} = V_{A,n}$$

De manière analogue, nous trouvons les conditions nécessaires à l'obtention des autres transitions :



(3.21) 
$$V < -\frac{(2n+1)e}{2C_1} = V_{D,r}$$

Pour qu'un nombre n d'électrons puissent charger ou décharger l'agrégat, la tension doit prendre des valeurs particulières. Nous allons étudier la possibilité d'existence de chaque cas pour différentes valeurs de n. Nous présentons le raisonnement pour  $C_2 = \alpha C_1$  avec  $\alpha > 1$ , le raisonnement pour  $\alpha < 1$  est similaire.


<u>figure 3.3</u>: Le blocage de Coulomb : nous présentons sur ce schéma les transitions possibles pour différentes plages de tensions. Les flèches rouges montrent les tensions pour lesquelles on passe de n = 0 à n = 1 puis à n > 1.

Augmentons progressivement la tension aux bornes d'une jonction tunnel contenant un agrégat, en partant de 0 V. Les évènements possibles sont décrits ci-après à l'aide de la figure 3.3.

Avant l'application de la tension, nous sommes dans le cas :

Les valeurs seuil de la tension dans les différents cas sont :

$$V_{D,0} = -\frac{e}{2C_1} \qquad < \qquad V_{C,0} = -\frac{e}{2\alpha C_1} \qquad < \qquad V_{A,0} = \frac{e}{2\alpha C_1} < \qquad V_{B,0} = \frac{e}{2C_1}$$

D'après les équations (3.18) et (3.20), entre  $V_{C,0}$  et  $V_{A,0}$ , aucune transition électronique n'est autorisée, aucun courant ne peut circuler dans le système via l'agrégat, l'agrégat est dit bloqué.

Lorsque  $V_{A,0}$  est atteinte, la configuration où l'agrégat n'est pas chargé n'est plus énergétiquement favorable. C'est pourquoi, un électron traverse, par effet tunnel, la première barrière pour charger l'agrégat<sup>1</sup>. Dès lors, il faut étudier le cas :

Pour n = 1, les valeurs des tensions seuil dans les différents cas sont<sup>2</sup> :

$$V_{D,1} = -\frac{3e}{2C_1}$$
 <  $V_{B,1} = -\frac{e}{2C_1}$  <  $V_{C,1} = \frac{e}{2\alpha C_1}$  <  $V_{A,1} = \frac{3e}{2\alpha C_1}$ 

S'il y a n = 1 électron sur l'agrégat, c'est que la tension vaut au moins  $V_{A,0} = V_{C,1}$ . Comme le montre la figure 3.3, si nous diminuons la tension, l'agrégat se déchargera via la première barrière, nous nous retrouvons alors dans le cas n = 0 traité plus haut. Si, au contraire, nous augmentons la tension, nous nous retrouvons toujours dans le cas B ( $\widehat{P}$ ), puisque  $V > V_{B,1}$ . Autrement dit, dès que  $V_{A,0}$  est atteint, un courant à un électron s'établit dans la jonction.

Lorsque  $V_{A,1}$  est atteinte, un second électron charge l'agrégat à travers la première barrière. Il faut alors étudier la configuration n = 2.

• <u>n > 1</u>

La même discussion que dans la configuration n = 1 peut être appliquée aux cas n > 1. Lorsque  $V_{A,1}$  est atteint, un courant à deux électrons s'établit dans la jonction, puis lorsque  $V_{A,2}$  est atteint, un courant à trois électrons s'y établit, et ainsi de suite. Finalement, lorsque la tension augmente, le courant évolue par palier, comme sur la figure 3.4.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le même raisonnement s'applique lorsque la tension est diminuée. Pour une tension inférieure à  $V_{C,0}$ , l'agrégat perd un électron à travers la première barrière. Il faudrait alors étudier le cas n = -1 non traité ici. 2 Nous considérons ici le cas où les deux capacités sont du même ordre de grandeur tout en respectant  $\alpha > 1$ 



figure 3.4: Caractéristique courant / tension d'une jonction tunnel avec un agrégat.

La tension de charge du premier électron est particulière, puisqu'elle agit comme un interrupteur. Deux états sont décrits de part et d'autre de cette tension : existence et absence de courant dans la jonction. Dans la suite, nous nous référerons à cette tension comme à la tension seuil d'un agrégat. Elle s'écrit :

(3.22) 
$$V_{\text{seuil}} = \frac{e}{2C_2} \text{ pour } \alpha > 1, \text{ et } V_{\text{seuil}} = \frac{e}{2C_1} \text{ pour } \alpha < 1$$

## 3.1.3 Les limites du blocage de Coulomb

Nous venons de décrire le phénomène de blocage de Coulomb tel qu'il existerait dans un système idéal à 0°K. Nous avons bâti le modèle décrivant la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats sur cette théorie. Le mode opératoire ainsi que l'analyse des résultats expérimentaux a nécessité de prendre en compte différents phénomènes qui tendent à inhiber le blocage de Coulomb.

## • Localisation électronique

Tout d'abord, soulignons que, pour pouvoir observer le blocage de Coulomb, il faut s'assurer que l'électron ne soit pas délocalisé entre l'agrégat et l'électrode. Par conséquent, il faut que la résistance des barrières soit supérieure au quantum de résistance :

$$(3.23) R_Q > \frac{h}{e^2} \approx 26k\Omega$$

## • Effet de la température

L'énergie électrostatique de l'agrégat avec n électrons est exprimée par l'équation (3.9). Pour joindre l'agrégat, le n<sup>ème</sup> électron doit avoir une énergie supérieure à  $E_n$  (figure 3.5).



<u>figure 3.5</u>: Schéma énergétique d'une jonction tunnel avec un agrégat métallique (a) bloqué et (b) débloqué.

A température non nulle, l'énergie thermique contribue au passage des électrons via la jonction. Pour que le blocage de Coulomb soit observable il faut donc se placer dans des conditions telles que :

(3.24) 
$$E_{\rm C} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{C_1 + C_2} \gg k_{\rm B} T$$

Dans l'approximation où l'agrégat métallique est un disque de diamètre D, on modélise les capacités par des condensateurs plans. L'équation (3.24) peut être traduite par une condition sur le diamètre d'un agrégat bloqué à une température T :

(3.25) 
$$D \ll \sqrt{\frac{2e^2}{\pi k_B T}} \frac{d_1 d_2}{d_1 \varepsilon_2 + d_2 \varepsilon_1}$$



figure 3.6: Evolution de l'escalier de Coulomb avec la température, d'après [62].

Appliquons l'équation (3.25) à une jonction telle que  $d_1 = 1,5$  nm,  $d_2 = 2,8$  nm,  $\varepsilon_1 = 9,34$ (constante diélectrique de l'alumine) et  $\varepsilon_2 = 4,5$  (constante diélectrique du nitrure de silicium). En supposant que le symbole "<<" signifie "quatre fois inférieur", on obtient que le blocage de Coulomb est observable à 4°K pour des agrégats de diamètre inférieur à 13 nm et à température ambiante, pour des agrégats de diamètre inférieur à 1,7 nm.

Comme nous le verrons au paragraphe 4.4.3, une partie de la présente recherche est consacrée à l'élaboration d'assemblées d'agrégats de petites tailles dans la perspective d'observer des phénomènes à température ambiante.

## • Les charges parasites

L'environnement d'un agrégat (défauts dans l'isolant ou charges sur les autres agrégats) peut induire une charge d'offset  $Q_0$  [63]. Les valeurs des tensions seuil se trouvent alors décalées. Dans le cas présent, où l'on étudie une grande assemblée d'agrégats, la charge d'offset est moyennée et ne fait qu'induire une incertitude sur la valeur de la tension seuil. Dans la suite, nous négligerons donc ces charges parasites.

## • Courant de fuite

Malgré toutes les précautions qu'un expérimentateur peut prendre, il existe toujours un courant de fuite dans une jonction tunnel à base d'agrégats. Ce dernier peut provenir d'un passage direct d'une électrode à l'autre ou d'un effet de co-tunneling. Dans le cadre de l'étude de jonctions tunnels à base d'agrégats, nous tentons de réduire ce courant de fuite en augmentant l'épaisseur de l'une des barrières. Reste alors un courant de fuite dit par hopping, les électrons traversant la barrière via ses défauts.

# 3.2 Capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats

Dans une jonction tunnel dans laquelle un agrégat métallique de taille nanométrique est inséré, le blocage de Coulomb se traduit par une caractéristique courant/tension en forme d'escalier (en supposant que toutes les conditions sur la taille de l'agrégat, l'épaisseur des barrières, leur constante diélectrique et la température soient remplies). Chaque marche est caractérisée par une tension seuil, soit par un nombre d'électrons pouvant charger l'agrégat. Une conséquence directe de ce changement d'état est la variation de capacité du système : lorsque la tension atteint un seuil tel que l'agrégat peut admettre un électron supplémentaire, la charge à l'intérieur de la jonction change brusquement et par conséquent sa capacité ( $C = \frac{Q}{V}$ ). En modulant la tension continue (celle qui permet de faire varier la valeur de la capacité) par une tension alternative d'amplitude fixe, on oscille perpétuellement autour d'une tension seuil. L'agrégat ne cesse de se charger et de se décharger, faisant varier d'autant la capacité<sup>1</sup> de la jonction.

Nous présentons ici le modèle analytique décrivant l'effet de variation de capacité. Par souci de clarté, nous commencerons par l'énoncer dans une jonction à un seul agrégat. Puis, nous nous intéresserons au cas réel où une assemblée 2D d'agrégats est insérée dans une jonction tunnel.

# 3.2.1 Jonction avec un agrégat unique

#### • Conventions

Nous nous intéressons à un système similaire à celui de la figure 3.1a. La différence est que les jonctions 1 et 2 ne sont pas identiques, nous les distinguons ici par leurs épaisseurs, d<sub>e</sub> pour la jonction la plus épaisse et d<sub>f</sub> pour la plus fine. Les diélectriques, sont eux aussi, a priori, de nature différente, ils sont caractérisés par leur constante diélectrique  $\varepsilon_e$  et  $\varepsilon_f$ . De même, nous nommerons électrode fine (respectivement électrode épaisse) l'électrode en

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Il s'agit en fait de la capacité différentielle de la jonction :  $dC = \frac{dQ}{dv_{AC}}\Big|_{V_{AC}}$ 

contact avec le diélectrique fin (respectivement le diélectrique épais) et  $Q_f$  (respectivement  $Q_e$ ) sa charge. Les conventions sont récapitulées sur la figure 3.7.



<u>figure 3.7</u>: (a) Agrégat métallique nanométrique enfoui dans une jonction tunnel. (b) Schéma électrique équivalent.

Le lecteur constatera que, sur le schéma électrique de la figure 3.7b, nous nous sommes contentés de représenter la jonction épaisse par un condensateur et non par le schéma de la figure 3.2. Dans le cadre du modèle développé ici, nous faisons l'hypothèse que la jonction épaisse est suffisamment épaisse pour ne pas autoriser le passage du courant. Elle ne se comporte donc jamais comme une résistance. Cette grande épaisseur permet de minimiser le courant de fuite du système.

## • Expression analytique

Comme nous l'avons vu dans la partie sur le blocage de Coulomb, on exprime  $V_{\rm f}$  et  $V_e$  grâce au système :

(3.26) 
$$\begin{cases} V_{f} = \frac{C_{0}}{C_{f}} (V - \frac{ne}{C_{e}}) \\ V_{e} = \frac{C_{0}}{C_{e}} (V + \frac{ne}{C_{f}}) \end{cases}, \text{ avec } C_{0} = \frac{C_{f}C_{e}}{C_{f} + C_{e}} \end{cases}$$

Par analogie avec un condensateur plan standard on définit  $Q_{tot}$  le nombre total de charges stockées par le système. L'effet tunnel n'étant autorisé qu'à travers la barrière fine, la charge se répartie entre l'électrode "fine" et l'agrégat, et  $Q_{tot} = Q - Q_f = Q_e = C_e V_e$ , et par conséquent :

(3.27) 
$$Q_{tot} = C_0 V + \frac{C_0}{C_f} ne$$

La capacité différentielle du système s'obtient en dérivant l'expression (3.27) par rapport à V. Rappelons ici, que la tension V est la somme d'une tension continue  $V_{DC}$  et d'une tension de modulation  $v_{AC}$ , la capacité s'obtient en dérivant la charge totale  $Q_{TOT}$  par rapport à  $v_{AC}$ :

(3.28) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{e}{C_f} \frac{dn}{dv_{AC}}\Big|_{V_{DC}}$$

La variation de capacité est due à la charge séquentielle de l'agrégat. A chaque tension seuil de Coulomb atteinte, la charge totale augmente abruptement d'une quantité  $\frac{C_0 e}{C_f}$ . Autrement dit, à chaque marche de l'escalier de Coulomb, la capacité différentielle de la jonction varie brusquement avant de retomber à sa valeur d'origine (figure 3.8).



<u>figure 3.8</u>: — Escalier de Coulomb et — capacité différentielle jonction tunnel avec un agrégat unique.

## 3.2.2 Jonction avec une assemblée d'agrégats

#### <u>Conventions</u>

Considérons un système similaire à celui étudié précédemment mais où l'agrégat unique est remplacé par une assemblée 2D d'agrégats métalliques de tailles nanométriques (figure 3.9).



*figure 3.9*: Assemblée d'agrégats noyée dans une jonction tunnel et schéma électrique équivalent.

Soit S la surface totale de la jonction, N le nombre d'agrégats dans l'assemblée et  $\Gamma = N / S$  leur densité. Nous approximerons les agrégats par des disques de surface  $s_i$  ( $i \in [1, N]$ ) et de capacité  $c_{i,j}$  ( $j \in f, e$ ). Nous choisirons l'assemblée d'agrégats avec une distribution en taille normalisée  $\rho(s)$ .

L'existence d'une multitude de tailles différentes pose la question du nombre n d'électrons sur l'assemblée d'agrégats (la tension seuil de Coulomb étant reliée à la taille de l'agrégat via la valeur de la capacité). Nous allons chercher à exprimer n en fonction des paramètres de l'assemblée de manière à en déduire la variation de capacité.

## • Expression analytique

La jonction tunnel à base d'assemblée d'agrégats étudiée ici peut être considérée comme N systèmes à un agrégat, déjà étudiés au paragraphe 3.2.1. La charge totale de la jonction est donc la somme des contributions de chaque nanojonction<sup>1</sup> donnée par l'équation (3.27) et des zones sans agrégats :

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Etant donné le nombre d'agrégats contenus dans l'assemblée (supérieur au milliard), l'influence des électrodes domine les interactions entre agrégats. Ces dernières seront donc négligées ici.

(3.29) 
$$Q_{TOT} = C_0 V(1-\tau) + \sum_{i=1}^{N} c_{0i} [V + \frac{n_i e}{c_{i,f}}]$$

 $C_0$  et  $c_{0i}$  désignent la capacité de  $C_e$  et  $C_f$  en série respectivement sur la surface totale de la jonction et sur la surface d'une nanojonction.  $\tau$  représente le taux de couverture de l'assemblée d'agrégats. Dans l'approximation de condensateurs plans, on peut écrire :

(3.30) 
$$Q_{TOT} = C_0 V + \sum_{i=1}^{N} \frac{\varepsilon_e d_f}{\varepsilon_e d_f + \varepsilon_f d_e} n_i e$$

Comme dans le cas d'une jonction avec un seul agrégat, on en déduit la capacité différentielle du système :

(3.31) 
$$C_{d} = C_{0} + \frac{\varepsilon_{e}d_{f}}{\varepsilon_{e}d_{f} + \varepsilon_{f}d_{e}} e \frac{d}{dv_{AC}} (\sum_{i=1}^{N} n_{i}) \Big|_{V_{DC}}$$

D'après l'équation (3.18), les agrégats qui admettent un nouvel électron à la tension V, sont ceux de surface :

(3.32) 
$$s(n, V) = \frac{(2n+1)}{2} \frac{d_e e}{\varepsilon_e V}$$

Le nombre d'agrégats pouvant admettre un nième électron est égal au nombre d'électrons ajoutés sur l'assemblée, à la tension V :

(3.33) 
$$\sum_{n} \rho(s(n, V)) N ds = d(\sum_{i=1}^{N} n_i)$$

On en déduit :

(3.34) 
$$d(\sum_{i=1}^{N} n_{i}) = \sum_{n} \rho(s(n, V)) N \frac{(2n+1)}{2} \frac{d_{e}}{\varepsilon_{e}} e \frac{dv_{AC}}{V_{DC}^{2}}$$

Finalement la capacité différentielle de la jonction s'écrit :

(3.35) 
$$C_{d} = C_{0} + \frac{d_{e}d_{f}}{\varepsilon_{e}d_{f} + \varepsilon_{f}d_{e}} \sum_{n} \rho(s(n, V)) N \frac{(2n+1)}{2} \frac{e^{2}}{V_{DC}^{2}}$$

La variation de C<sub>d</sub> entre la tension nulle et la tension V est donc :

(3.36) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C_d - C_0}{C_0} = \frac{d_e}{\varepsilon_e} \frac{d_f}{\varepsilon_f} \Gamma \frac{e^2}{V_{DC}^2} \sum_n \frac{(2n+1)}{2} \rho(s(n,V))$$

Avec  $\Gamma$ , la densité d'agrégats dans la jonction.

Pour connaître la valeur de  $\frac{\Delta C}{C_0}$  à une tension donnée, il suffit d'exprimer la tension en fonction de la surface d'un agrégat (équation (3.18)), on obtient alors une équation ne dépendant que de la taille des agrégats :

(3.37) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\varepsilon_e d_f}{\varepsilon_f d_e} \Gamma \sum_n \frac{2}{(2n+1)} \rho(s(n,V)) s^2(n,V)$$

# 3.3 Simulation numérique de la variation de capacité

Dans cette partie nous étudierons l'équation (3.37) dans le but de prédire le comportement capacitif de jonction tunnel à base d'assemblée d'agrégats. Pour cela, nous nous plaçons dans le cas particulier où la distribution en taille des agrégats est une gaussienne de valeur moyenne  $\mu_S$  et d'écart type  $\sigma_S \ll \mu_S$ , l'équation (3.37) s'écrit :

(3.38) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_f} \frac{d_f}{d_e} \Gamma \frac{s^2(n, V)}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(s(n, V) - \mu_s)^2}{2\sigma^2}}$$

# 3.3.2 Calcul numérique

Le maximum de la variation est atteint pour  $s(n,V) = \mu_S$ , soit à la tension seuil des agrégats de taille moyenne. Le maximum de la variation s'écrit :

(3.39) 
$$\frac{\Delta C}{C_0}\Big|_{Max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_f} \frac{d_f}{d_e} \Gamma \mu_s \frac{\mu_s}{\sigma_s}$$

La valeur du maximum est étroitement liée aux caractéristiques de la jonction. Nous distinguerons ceux des barrières et ceux de l'assemblée d'agrégats.

## • Caractéristiques des barrières

Les barrières influent sur la variation de capacité via leurs constantes diélectriques et leurs épaisseurs. D'après l'équation (3.39), la variation de capacité est d'autant plus importante que la constante diélectrique de la barrière épaisse est grande devant celle de la barrière fine.

L'épaisseur des barrières est un paramètre qui tend à réduire l'effet de variation de capacité. En effet, les épaisseurs des diélectriques sont choisies de manières à diminuer le courant de fuite et à augmenter la fréquence d'utilisation. Si bien que le rapport  $d_f/d_e$  doit être faibel.

## • Caractéristiques de l'assemblée d'agrégats

Deux termes liés à l'assemblée d'agrégats interviennent dans l'équation du maximum. Tout d'abord, la densité multipliée par la surface moyenne des agrégats  $\Gamma\mu_S$ . Ce terme peut être vu comme une approximation du taux de couverture des agrégats. La variation de capacité est d'autant plus élevée que le taux de couverture des agrégats est grand.

Le second terme fait intervenir le rapport de la taille moyenne des agrégats à l'écart type de la distribution  $\frac{\mu_s}{\sigma_s}$ . Dans le cas d'une distribution en taille gaussienne, la variation de capacité est d'autant plus grande que l'écart type est faible et donc que la distribution est étroite.

## • Sensibilité de la variation de capacité

Nous nous intéressons ici à la pente de la variation de capacité. Dans la suite de ce manuscrit nous la désignerons par *sensibilité*.

La plage de tensions sur laquelle la croissance de la capacité a lieu est donnée par la différence entre la tension seuil des agrégats de taille moyenne et celle des plus gros (ceux dont la tension seuil est la plus basse), approximativement ceux qui ont une surface  $\mu_{\rm S} + 2\sigma$ . La tension seuil d'un agrégat est donnée par l'équation (cf. équation (3.22)) :

$$V_{\text{seuil}} = \frac{e}{2C_e}$$

En effet, nous nous plaçons dans l'approximation de condensateurs plans, avec  $\varepsilon_e > \varepsilon_f$  et donc  $C_e > C_f$ . La tension seuil d'un agrégat de surface s s'écrit alors :

(3.41) 
$$V_{seuil} = \frac{e}{2s} \frac{d_e}{\varepsilon_e}$$

On en déduit que la capacité augmente sur une plage de tension :

(3.42) 
$$\Delta V = V_{\text{seuil}}(\mu_{\text{S}}) - V_{\text{seuil}}(\mu_{\text{S}} + 2\sigma_{\text{S}}) = \frac{e}{2} \frac{d_{\text{e}}}{\varepsilon_{\text{e}}} \frac{2\sigma_{\text{S}}}{\mu_{\text{S}}(\mu_{\text{S}} + 2\sigma_{\text{S}})}$$

Pour que  $\Delta V$  soit réduit au minimum, la distribution en taille doit être étroite. La sensibilité s'en trouve doublement augmentée puisque ce paramètre agit également sur la valeur du maximum. La constante diélectrique de la barrière épaisse agit de la même manière sur la variation de capacité.

#### • Conclusion

En conclusion, d'après l'équation (3.37), la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats est d'autant plus grande que les conditions suivantes sont remplies :

La constante diélectrique de la barrière épaisse doit être aussi grande que possible devant celle de la barrière fine.

Par exemple, nous pourrions choisir le BaTiO<sub>3</sub> ( $\varepsilon \sim 1600$ ), le SrTiO<sub>3</sub> ( $\varepsilon \sim 332$ ) ou le TiO<sub>2</sub> ( $\varepsilon \sim 110$ ) comme matériau pour la barrière épaisse, et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\varepsilon \sim 4,5$ ) ou le SiO2 ( $\varepsilon \sim 3,9$ ) pour la barrière fine. La grande différence de constante diélectrique a plusieurs avantages. Tout d'abord elle contribue à augmenter la valeur du maximum de la variation de capacité. Elle permet aussi de palier au désavantage induit par les épaisseurs des barrières. La probabilité pour un électron de franchir la barrière épaisse diminue exponentiellement avec l'épaisseur de celle-ci, alors que la capacité diminue linéairement. Pour que le maximum de capacité soit élevé, il suffit de choisir des barrières telles que la différence entre leurs constantes diélectriques soit très supérieure à leur différence d'épaisseur. Le fait que la barrière épaisse ait une grande constante diélectrique permet également d'augmenter la sensibilité du dispositif.

Dans le cas d'une distribution en taille gaussienne, l'assemblée d'agrégats doit être dense, aussi monodisperse que possible, et centrée autour des petites tailles. Une telle assemblée permet d'avoir une grande variation de capacité sur une petite plage de tension. La petite taille des agrégats est nécessaire au fonctionnement du dispositif à haute température (cf. paragraphe 3.1.3)

# 3.3.3 Simulations

Dans le Chapitre 4, nous verrons comment nous avons vérifié expérimentalement les tendances tirées de l'équation (3.39). Auparavant, nous présentons le résultat de simulations qui nous ont permis d'examiner l'influence de diverses barrières et assemblées.

Les simulations ont été réalisées à partir d'un programme écrit en langage C. Les valeurs des paramètres ont été choisies de manière à refléter le comportement d'un dispositif dont les paramètres remplissent les conditions énoncées ci-dessus.

La surface de la jonction est :

 $S = 300 \ \mu m \ x \ 300 \ \mu m$ 

Les constantes diélectriques des barrières sont :

$$\varepsilon_{\rm f} = 3.9 \varepsilon_0 ({\rm SiO}_2)$$

 $\varepsilon_e = 332 \varepsilon_0 (SrTiO_3)$ 

 $\varepsilon_0 = 8,84 \ 10^{-12}$  S. I. la constante diélectrique du vide.

Les épaisseurs des barrières sont :

$$d_{\rm f} = 2,5 \, \rm nm$$

 $d_e = 5 \text{ nm}$ 

La densité d'agrégats est<sup>1</sup> :

 $\Gamma = 2,15 \ 10^{16} \text{ agrégats} \ / \ m^2$ 

Nous avons systématiquement utilisé des distributions en taille de forme gaussienne, ce qui se rapproche assez des distributions obtenues expérimentalement. Pour une assemblée d'agrégats formée par dépôt d'une épaisseur nominale de 1 nm de cobalt, le diamètre moyen d'un agrégat est :

 $\mu_D = 3,77 \text{ nm}$ 

Et l'écart type :

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les paramètres des agrégats sont ceux d'une assemblée obtenue par le dépôt de 1 nm de cobalt sur alumine amorphe (cf. paragraphe 4.3.2 pour plus de détails sur cette assemblée)

 $\sigma_{\rm D} = 1.05 \text{ nm}$ 

Sauf indication contraire, ces valeurs seront utilisées dans la suite du chapitre.

• *Variation de capacité, n* = 0



<u>figure 3.10</u>: (a) Distribution en taille des agrégats et (b) variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats pour n = 0.

Nous avons tracé, figure 3.10b, la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats dont les propriétés ont été données plus haut. La distribution en taille des agrégats est présentée figure 3.10a.

Nous remarquons, tout d'abord, que la variation de capacité de 2000 % sur 9 mV, soit une sensibilité de 1,94  $10^5$  % / V. Cela est prometteur dans le cadre d'application des jonctions tunnel à base d'agrégats comme capacités variables. Ce résultat est largement au-dessus des performances des composants existants sur le marché (cf. annexe B).

La variation de capacité se fait en trois étapes, elle débute par un palier (zone 1 sur la figure 3.10) dû au blocage de Coulomb : tant que le courant n'est pas établi dans la jonction, la charge totale ne varie pas et donc la capacité non plus.

L'augmentation de capacité vient ensuite (zone 2 sur la figure 3.10), entre 3 mV et 9 mV. Cette variation est due au déblocage des agrégats : la tension seuil des plus gros agrégats est tout d'abord atteinte et donne la première contribution à la variation de capacité. Etant donné la forme de la distribution en taille, ces agrégats sont peu nombreux, aussi la variation de la charge totale due à leur déblocage est-elle faible. Cela explique que la variation de capacité ne soit pas infiniment abrupte. La plus importante variation de capacité est enregistrée lorsque la tension seuil des agrégats de taille moyenne (les plus nombreux) est atteinte.

Au-dessus de 9 mV des agrégats de plus en plus petits continuent de se débloquer, contribuant à augmenter la capacité de la jonction. Néanmoins, on observe une diminution de capacité (zone 3 sur la figure 3.10). Comme nous l'avions remarqué dans le cas d'une jonction à un agrégat, la capacité retombe à sa valeur d'origine juste après que l'agrégat ait été chargé (figure 3.8). Cela explique que, dans le cas présent, dès que la majorité des agrégats a été chargée, la capacité de la jonction ait tendance à diminuer. Cela ne se fait pas de manière abrupte grâce à la largeur de la distribution en taille.

## • <u>Contributions pour $n \ge 0$ </u>

La variation de capacité de la figure 3.10b, a été obtenue pour n = 0, c'est-à-dire que les agrégats étaient tous déchargés avant l'application de la tension, lorsque cette dernière augmente les agrégats sont supposés ne pas pouvoir admettre plus d'un électron chacun. En réalité, les tensions seuil pour n > 0 sont atteintes, la variation de capacité est donc la somme de toutes les contributions, comme le montre la figure 3.11.



<u>figure 3.11</u>: Variation de capacité pour la jonction décrite plus haut -n = 0, -n = 1, -n = 2, -n = 3, -n = 4 et -somme de toutes les contributions.

La variation de capacité totale est l'enveloppe de ces diverses contributions, elle a donc lieu sur une plage de tension plus large que celle due au transfert d'un seul électron. En particulier, la capacité ne décroît pas aussi vite que si les agrégats n'étaient chargés que par un unique électron. La décroissance de l'amplitude de la variation de capacité avec n s'explique par la présence du terme en  $\exp\left[-\frac{(s(n, V) - \mu_s)^2}{2\sigma_a^2}\right]$  dans l'équation (3.38). Puisque s(n,V)  $\propto$  (2n+1)

(cf. équation (3.32)), l'amplitude des contributions décroit avec n. Le calcul montre que pour la jonction étudiée figure 3.11, le maximum de la contribution de n = 3 vaut 20% du maximum de la contribution de n = 0.

2000 1600 1600 1400 2 1200 2 1200 2 1000 8 800 400 200 2 1000 2 100	$\epsilon_{e} (en \epsilon_{0})$	332 (SrTiO <sub>3</sub> )	332 (SrTiO <sub>3</sub> )	332 (SrTiO <sub>3</sub> )	332 (SrTiO <sub>3</sub> )
	d <sub>e</sub> (en nm)	5	5	7	5
	$\epsilon_{f}$ (en $\epsilon_{0}$ )	3,9 (SiO <sub>2</sub> )	10 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3,9 (SiO <sub>2</sub> )	3,9 (SiO <sub>2</sub> )
	$d_{f}$ (en nm)	2,5	2,5 nm	2,5 nm	2,5
0 10 20 30 40 50 60 70 80 V (mV)	$\Gamma (x10^{16} / m^2)$	2,15	2,15	2,15	1

## • Influence des caractéristiques de la jonction

<u>figure 3.12</u> : Variation de capacité pour n = 0, pour une assemblée d'agrégats telle que  $\mu_S = 3,77$  nm et  $\sigma_S = 1,05$  nm. Les autres paramètres de la jonction sont fonctions des courbes et résumés dans le tableau adjacent.

Sur la figure 3.12 nous avons tracé les variations de capacité totale pour différentes jonctions, à n = 0. En noir, nous retrouvons la courbe de la figure 3.10b, pour les autres courbes l'un des paramètres diffère.

Pour tracer la courbe rouge, nous avons remplacé le  $SiO_2$  par de l'alumine. La constante diélectrique de la barrière fine est donc multipliée par 2,56, l'épaisseur restant inchangée. Le maximum de la variation est lui aussi divisé par 2,56 (il passe de 2000 % à 750 %). Le maximum est toujours atteint à 9 mV, les paramètres du diélectrique fin n'intervenant pas dans la sensibilité du dispositif.

Pour tracer la courbe verte nous avons augmenté l'épaisseur du diélectrique épais : de 5 nm pour la courbe noire, il passe à 7 nm pour la verte. Cela a pour conséquence de réduire la valeur du maximum du même facteur 1,4. La sensibilité s'en trouve elle aussi modifiée, le maximum est atteint à 9 mV sur la courbe noire alors qu'il est atteint à 12 mV sur la verte. On retrouve cet effet dans l'équation (3.42).

Enfin, pour tracer la courbe bleue, nous avons divisé la densité d'agrégats par 2,15 par rapport à la courbe noire. Comme on le voit dans les équations (3.40) et (3.42), le maximum

de la variation de capacité est lui aussi divisé par 2,15, sans que la position du maximum ne soit modifiée.

## • Influence de la température

Nous avons vu que l'énergie thermique peut limiter l'observation du blocage de Coulomb. Ainsi, pour qu'un agrégat soit bloqué la condition suivante doit être remplie :

(3.43) 
$$E_{\rm C} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{C_1 + C_2} \gg k_{\rm B} T$$

Lorsque la température augmente cette condition n'est remplie que pour les plus petits agrégats (typiquement inférieurs à 2 nm de diamètre à température ambiante). Si bien que de moins en moins d'agrégats se débloquent et donc participent à la variation de capacité. C'est pourquoi, nous devrions observer une diminution de variation de capacité lorsque la température augmente.

## • Influence de la fréquence

Nous avons vu que la charge des agrégats est contrôlé en ajoutant à la tension DC une tension de modulation AC. La fréquence de cette dernière influe sur la variation de capacité de la jonction.

Dans le cas d'un système où la barrière épaisse n'autorise pas le passage du courant, la fréquence de coupure de chaque agrégat s'écrit :

(3.44) 
$$f_{\rm C} = \frac{1}{R_{\rm f}C_{\rm f}}$$

R<sub>f</sub> est la résistance de la barrière fine, elle est d'origine tunnel, elle est de la forme :

(3.45) 
$$R_f \propto \frac{e^{d_f}}{s}$$
, où  $d_f$  est l'épaisseur de la barrière fine et s la surface de

l'agrégat.

C<sub>f</sub> est la capacité formée par la première électrode, le diélectrique fin et l'agrégat. Dans l'approximation des condensateurs plans, C<sub>f</sub> est de la forme :

(3.46) 
$$C_f \propto \frac{s}{d_f}$$

Finalement, la fréquence de coupure s'écrit :

$$(3.47) f_{\rm C} \propto \frac{\rm d_f}{\rm e^{\rm d_f}}$$

La fréquence de coupure est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la barrière fine est faible.

Dans un système idéal, où la résistance de la barrière de  $SiO_2$  serait égale au quantum de résistance, de manière à s'assurer de la localisation électronique, et, pour un agrégat de 2 nm de diamètre, la fréquence de coupure atteint 100 THz<sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ce calcul ne tient pas comptes des limites techniques engendrées par l'application de très hautes fréquences

tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006



# Chapitre 4 Variation de capacité de jonctions tunnel à base d'agrégats

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit le comportement capacitif des jonctions tunnel à base d'agrégats à l'aide d'un modèle analytique. A présent, nous exposons nos résultats expérimentaux et nous discutons leur concordance avec le modèle. Après avoir présenté les principaux matériaux et techniques utilisés lors de l'élaboration des échantillons, nous montrons que le blocage de Coulomb est à l'origine de la variation de capacité de nos systèmes. Le but des expériences présentées ensuite est de vérifier l'influence des diverses caractéristiques des échantillons sur la variation de capacité.

# 4.1 Elaboration et caractérisation

Nous avons eu l'occasion de mettre en œuvre différentes techniques. Nous présentons ici les principales.

# 4.1.1 Elaboration des échantillons

Les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique ont fait l'objet de nombreuses études au sein du laboratoire. Plusieurs thèses ont notamment été consacrées à l'élaboration de jonctions tunnel magnétiques par pulvérisation cathodique [64], [65]. La croissance d'agrégats métalliques par pulvérisation cathodique a également fait l'objet de plusieurs thèses [5], [6]. Nous nous sommes appuyés sur ces travaux non seulement pour choisir la voie de dépôt de nos échantillons, la pulvérisation cathodique<sup>1</sup>, mais aussi pour sélectionner les géométries et les matériaux constituants des échantillons.

## 4.1.1.1 Choix des matériaux



figure 4.1 : Schéma d'un échantillon.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> On trouvera une description de cette technique de dépôt dans la thèse de J. Carrey [5] à la page 62.

## • *L'électrode inférieure et la première barrière isolante*

L'élaboration des échantillons débute presque systématiquement par le dépôt d'une électrode de cobalt recouverte d'une barrière de 1,5 nm d'aluminium oxydé. Le protocole d'élaboration d'une telle barrière a été développé dans le but d'obtenir des jonctions tunnel magnétiques [66], c'est pourquoi nous avons choisi cette structure pour le premier diélectrique.

## • L'assemblée d'agrégats

L'assemblée d'agrégats est déposée ensuite. Le plus souvent, la croissance de métaux sur isolant obéit à un mode tridimensionnel, dit de Volmer-Weber [67]. Recouvrir l'aluminium oxydé d'or ou de cobalt n'est pas énergiquement favorable, ce qui conduit à un mode de croissance 3D et donc à la formation d'agrégats. Nous avons choisi l'un ou l'autre de ces deux métaux en fonction des propriétés voulues pour les assemblées d'agrégats. En effet, les énergies de surface et d'interfaces n'étant pas les mêmes dans les deux cas [14], la forme des agrégats et les caractéristiques des assemblées sont différentes [5].

Dans la suite, nous désignerons les assemblées d'agrégats par l'épaisseur nominale de métal déposée. Ainsi, "Au 0,4 nm" représente une assemblée d'agrégat obtenue par un dépôt d'or dont la durée correspond à ce qu'il faudrait pour obtenir une couche mince de 0,4 nm d'épaisseur.

## • La seconde barrière isolante

Etant donné notre connaissance de la croissance de couches minces isolantes par pulvérisation cathodique, deux manières d'obtenir des couches d'oxydes d'aluminium s'offrent à nous : l'oxydation de 1,5 nm d'aluminium et la pulvérisation d'une cible stœchiométrique d'alumine (alumine cible).

La première méthode a été utilisée pour la première barrière, mais se révèle inappropriée pour la seconde. En effet, dans la suite nous verrons que nous avons eu besoin de faire varier l'épaisseur de la seconde barrière. Or, les techniques d'oxydations de couche métalliques ne permettent pas de faire varier significativement ce paramètre [68].

D'autre part, l'oxydation d'une couche plane d'aluminium est bien maîtrisée. Cependant, l'aluminium déposé sur les agrégats n'a pas les mêmes propriétés topographiques et son oxydation est bien différente. Finalement, le dépôt d'une couche métallique au-dessus de l'assemblée d'agrégats métalliques provoque leur déformation (figure 4.2). En effet, le mouillage d'un métal sur un autre est tel que la forme des agrégats change de manière non reproductible. La distribution en taille des agrégats étant une donnée clé de la variation de capacité, recouvrir l'assemblée d'agrégats par un métal oxydé n'est pas pertinent.

En revanche, l'alumine cible répond à ces exigences, nous démontrerons dans le paragraphe 4.2.2 que ce matériau est aussi adapté au transport électronique.



<u>figure 4.2</u>: Vue plane d'une tricouche (a) Al203 2,7 nm / Au 0,4 nm / Al203 4 nm et (b) Al203 2,7 nm / Au 0,4 nm / Al ox.

## • La seconde électrode

L'élaboration des échantillons se termine par le dépôt de l'électrode supérieure. Nous avons fait le choix d'une électrode de cobalt<sup>1</sup> ou de permalloy, pour garder la forme usuelle des jonctions tunnel magnétiques du laboratoire. Les échantillons sont systématiquement couverts d'or pour éviter leur dégradation lors du retour à l'air.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L'électrode de cobalt est partiellement oxydée : pour vérifier que le transport électronique se fait par effet tunnel, nous avons étudié la magnétorésistance des échantillons, ce qui impose que les deux électrodes aient des propriétés magnétiques différentes

## 4.1.1.2 Géométries des jonctions

#### • Jonctions croix déposées in situ

Le bâti de pulvérisation cathodique du laboratoire est muni d'un système de changement de masque in situ. Il est ainsi possible de fabriquer dix jonctions carrées de 300  $\mu$ m x 300  $\mu$ m prêtes à être mesurées en un laps de temps assez court (une à quelques heures). La forme de ces jonctions leur vaut le nom de "jonctions croix".



figure 4.3: Jonction croix. Les électrodes ont une largeur de 300 µm. Les diélectriques et l'assemblée d'agrégats recouvrent toute la surface, ils ne sont pas visible à l'œil nu.

La première électrode est déposée sur un substrat de verre ou sur 400 nm d'oxyde thermique de silicium lui-même déposé sur silicium, au travers d'un masque dont le motif a une largeur de 300 µm. Le corps de la jonction (barrières et agrégats) est déposé sur la surface entière de l'échantillon. Pour finir, un ensemble de cinq électrodes de 300 µm de large sont déposées perpendiculairement au barreau. Deux motifs identiques sont réalisés simultanément, ce qui représente au total dix jonctions.

Les jonctions croix présentent un autre avantage : la prise de contact pour les mesures électriques est aisée. En effet, la grande taille des plots (en rond sur la figure 4.3) autorise à coller manuellement des fils électriques à l'aide de laque d'argent.

## • Jonctions lithographiées

Le procédé de fabrication décrit ici est directement dérivé de celui développé par François Montaigne durant sa thèse [69] pour fabriquer des jonctions tunnel magnétiques. Les couches sont déposées sur une pleine plaque d'un oxyde thermique de silicium. Quatre étapes de lithographie optique permettent d'aboutir à 144 jonctions rectangulaires de surfaces pouvant varier de 6  $\mu$ m<sup>2</sup> à 6144  $\mu$ m<sup>2</sup>.



<u>figure 4.4</u> : (a) Définition de l'électrode inférieure et de la jonction et (b) dépôt d'isolant, définition des ouvertures et métallisation des électrodes inférieures et supérieures.

## Etape 1 : définition des jonctions

La première étape consiste à définir un pilier composé des barrières diélectriques, de l'assemblée d'agrégats et de l'électrode supérieure (figure 4.4a). Pour cela un masquage puis une gravure ionique jusqu'à l'électrode inférieure (non comprise) sont réalisés.

## Etape 2 : définition de l'électrode inférieure

L'électrode inférieure est ensuite définie par le même procédé qu'à l'étape précédente. Elle consiste en un barreau qui est commun à douze jonctions (figure 4.5).

## Etape 3 : dépôt d'isolant et définition des ouvertures

La troisième étape consiste à recouvrir les piliers et les électrodes d'une importante épaisseur d'isolant (typiquement 200 nm à 250 nm de  $Si_3N_4$ ). Pour que les contacts puissent être pris, des ouvertures sont alors pratiquées au-dessus de chaque pilier ainsi qu'au-dessus du barreau par gravure ionique réactive (R. I. E.), figure 4.4b.

#### Etape 4 : définition de la circuiterie

Enfin, les contacts sont pris par une technique de *lift-off*. La circuiterie métallisée repose principalement sur le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## Etape 5 : découpe des jonctions

Les jonctions lithographiées doivent encore être découpées puis collées sur un porteéchantillon. Les contacts sont pris grâce une câbleuse (technique de câblage par ultrasons).

#### • Conclusion

La principale qualité des jonctions croix est leur rapidité d'élaboration. Ainsi, il est possible d'obtenir dix jonctions prêtes à être mesurer en quelques heures. Si la lithographie demande davantage de patience et de doigté (une à deux semaine sont nécessaires au déroulement des quatre premières étapes), elle permet d'obtenir une bien meilleure définition des jonctions. En effet, l'utilisation de masques mécaniques provoque un effet d'ombre qui altère la définition des électrodes. Il existe donc des effets de bords sur les jonctions croix dont on s'affranchit en lithographie.

La plupart des échantillons ont été réalisés dans une géométrie croix. Cependant, nous avons été amenés à lithographier des échantillons issus de collaborations, les techniques d'élaborations n'étant alors pas compatibles avec l'utilisation de masques.

<u>1 mm</u>
in an

<u>figure 4.5</u>: Echantillon lithographié, il y a 12 barreaux et 144 jonctions dont la surface varie de 6  $\mu$ m<sup>2</sup> à 6144  $\mu$ m<sup>2</sup>.

## 4.1.1.3 Echantillons pour observation MET

Il existe de nombreuses manières d'étudier une assemblée 2D d'agrégats métalliques insérée dans une matrice isolante, nous avons choisi la microscopie électronique en transmission car elle permet une observation directe des assemblées d'agrégats et a l'avantage de pouvoir être mise en œuvre de manière quasi routinière. D'autre part, Julian Carrey a montré dans sa thèse [5] que la croissance d'agrégats sur une grille de microscopie de cuivre recouverte de carbone présente des caractéristiques sensiblement équivalentes à la même croissance réalisée sur une couche mince de cobalt.

La caractérisation structurale des échantillons a principalement été effectuée par observation au microscope électronique en transmission donc dans deux types de configuration : les coupes transverses et les vues planes.

## • Coupes transverses

Les coupes transverses permettent l'évaluation des épaisseurs des barrières de part et d'autres des agrégats et d'identifier leurs formes dans le plan de coupe. Elles sont réalisées à partir de dépôts sur silicium cristallin. Plusieurs étapes d'amincissement permettent d'obtenir un biseau assez fin pour l'observation en transmission, on pourra se reporter à la référence [5] pour une description de la technique de préparation.

## • <u>Vues planes</u>

L'intérêt des vues planes est de pouvoir observer de grandes assemblées d'agrégats et d'en mesurer la densité et la distribution en taille. Les échantillons sont préparés en déposant la matrice isolante et l'assemblée d'agrégats sur une grille de microscopie. Cette dernière est en cuivre, elles a un diamètre de 3 mm et est recouverte d'une membrane de carbone de 10 nm à 20 nm d'épaisseur déposée par arc électrique. Ces échantillons sont ainsi très simples à préparer puisqu'ils ne nécessitent aucune transformation entre dépôt et observation.

L'aluminium mouille mal le carbone, sa croissance se fait dans un mode 3D au lieu d'être en 2D. L'oxydation d'une telle couche ne reproduit donc pas les propriétés de la barrière d'aluminium oxydé présente dans les jonctions. C'est pourquoi nous avons choisi de remplacer, sur les grilles de microscopie, l'aluminium oxydé par de l'alumine cible. Les deux matériaux ont des compositions très proches et les couches minces d'alumine cible sont planes. Comme l'a montré J. Carrey [5], la croissance sur alumine cible et sur aluminium oxydé présente certaines différences. Toutefois, elles sont mineures dans le cadre de l'étude de la variation de capacité de jonctions tunnel à base d'agrégats. Nous avons donc systématiquement observé des tricouches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cible / agrégats / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cible.

## 4.1.2 Caractérisation

Faire le lien entre la structure de l'échantillon et ses propriétés capacitives est au cœur de la démarche expérimetale. La caractérisation s'est donc déroulée en deux temps : tout d'abord structurale (essentiellement par MET) puis en transport.

## 4.1.2.1 Observations MET et traitement des images

Le microscope électronique en transmission (MET, [70]) que nous avons utilisé est un modèle Topcon 002B muni d'une caméra CCD. Les photos numériques en vue plane des échantillons sont binarisées, on en déduit alors le nombre et la taille des agrégats présents à l'image. Les étapes de la binarisation sont présentées figure 4.6 : en voici la description détaillée.

L'image brute (figure 4.6a) n'a pas un éclairement homogène sur toute sa surface, il est donc nécessaire de filtrer cette image pour faire ressortir les agrégats du fond.

Un premier filtre moyenneur est appliqué (figure 4.6b) : l'image est décomposée en carrés de tailles ajustable (5, 13, 61, 125 ou 263 pixels de côté) au sein desquels la moyenne des niveaux de gris est appliquée. L'image est filtrée autant de fois qu'il est nécessaire à l'obtention d'un fond homogène, mais cette étape ajoute également un effet de flou sur le contour des agrégats. Notons qu'une grande fenêtre aura tendance à faire disparaître les plus petits agrégats et/ou ceux de faible contraste, il est donc préférable d'utiliser plusieurs fois une petite fenêtre.

Le second filtre, de type Wallis, a pour but de faire ressortir les agrégats. Les niveaux de gris d'un carré de taille ajustable (5, 13, 61, 125 ou 263 pixels de côté) sont remplacés par un dégradé dont l'écart à la moyenne est imposé par l'utilisateur. Lorsque le filtre est du même ordre de grandeur que la taille des agrégats, il permet de les faire fortement ressortir (figure 4.6c). Si par contre la fenêtre est trop petite, le filtre mettra en valeur les inhomogénéités du fond, les faisant passer pour des agrégats.

Le filtre moyenneur est à nouveau appliqué de manière à gommer le bruit introduit par le filtre Wallis (figure 4.6d).

L'étape qui vient alors est sans doute la plus subjective de toutes : il s'agit d'établir un gris seuil tel que toutes les nuances plus sombres deviennent noires et que les plus claires deviennent blanches lors de la binarisation. Le seuillage se fait en comparant l'image brute à une image noire et jaune (figure 4.6e), une boite de dialogue avec un ascenseur permet de fixer le seuil. Respecter la densité d'agrégats (un seuil trop bas fait disparaître les plus petits agrégats), tout en évitant d'augmenter artificiellement la taille des plus gros est une difficulté notable.

Une fois réalisé, le seuillage permet d'obtenir une image binarisée (figure 4.6f). Nous avons ensuite accès à la distribution en taille des agrégats et à leur densité (figure 4.6g). En réalité, nous avons accès à la surface des taches noires de l'image binarisée, le logiciel Optimas [71] donne ensuite le diamètre des disques de même surface. Cette approximation reste raisonnable tant que la percolation n'a pas commencé, car alors les agrégats ressemblent d'avantage à des haricots qu'à des disques.

La surface observable des agrégats permet d'estimer leur volume, à condition de connaître leur forme d'équilibre [14].



(a)

(b)



<u>figure 4.6</u> : (a), (b), (c), (d), (e) et (f) Les étapes du traitements des vues planes MET, les photos sont des carrés de 100 nm de côté. (g) Distribution en taille des agrégats tracée à partir des données du traitement d'image et son approximation gaussienne.

(c)

# 4.1.2.2 Transport électronique dans une jonction tunnel à base d'agrégats.

L'étude du transport électrique dans des jonctions tunnel à base d'agrégats a demandé d'adapter les outils développés au laboratoire pour l'étude de l'effet tunnel dépendant du spin. En effet, la mise en évidence du blocage de Coulomb demande un traitement particulier des données recueillies par les méthodes habituelles. De plus, la mesure de capacité était une activité nouvelle au laboratoire. Nous avons, par conséquent, développé un protocole adapté au sujet traité.

## • Caractérisation du blocage de Coulomb

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la variation de capacité des jonctions tunnel à base d'agrégats est une conséquence directe du blocage de Coulomb, nous avons donc systématiquement cherché à en observer les signatures. Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1, le blocage de Coulomb est caractérisé par la présence d'une tension seuil en dessous de laquelle les électrons ne peuvent franchir la barrière qui sépare l'électrode d'un agrégat. Nous avons choisi comme révélateurs du blocage de Coulomb deux des effets liés à cette propriété.

Dans un premier temps, nous avons observé l'évolution de la résistance de la jonction avec la température. A haute température, l'énergie thermique assiste le transport, si bien que de nombreux agrégats se chargent avant que leur tension seuil n'ait été atteinte. A basse température, en revanche, l'effet de seuil est beaucoup plus marqué. De plus, la résistance est très sensible à la tension appliquée : le courant s'établit d'autant plus facilement dans la jonction que le nombre d'agrégats débloqués est grand. Ainsi, à 100 mV, on constate une faible augmentation de la résistance lorsque la température diminue (environ 100 %, figure 4.7) car, avec ou sans énergie thermique, suffisamment d'agrégats (5mV), on observe une augmentation très forte de la résistance (environ 6500 %), à basse température.



<u>figure 4.7</u>: Evolution de la résistance avec la température d'une jonction Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Au 0,7 nm / Al203 4,5 nm / Co 15 nm / Au 15 à  $\bullet$  5 mV et  $\times$  100 mV.

Dans un second temps, nous avons cherché à révéler la présence d'une tension seuil et à l'évaluer. L'utilisation de la conductance dynamique normalisée,  $\frac{dI}{dV}/\frac{1}{V}$ , permet de mettre en évidence les variations de la conductance [72], [73]. Elle s'avère particulièrement probante dans la détermination de tensions seuil puisqu'un changement de valeur abrupte s'y produit.

Sur la figure 4.8a, un courant nul est observé à basse tension, cela est cohérent puisque les agrégats sont bloqués. Au paragraphe 3.1.2, nous avons vu que la caractéristique courant / tension d'une jonction tunnel contenant un agrégat unique a la forme d'un escalier (cf. figure 3.4). L'augmentation abrupte du courant se fait chaque fois qu'une tension seuil est atteinte. Dans le cas présent, nous considérons une assemblée d'agrégats de différentes tailles. Or, la tension seuil est inversement proportionnelle à la taille des agrégats. Nous observons donc une distribution de tensions seuil. Cela explique d'une part, que nous n'observions pas d'escalier de Coulomb, et d'autre part, qu'il soit difficile de déterminer avec précision à quelle tension le courant commence à circuler. Cette ambiguïté est partiellement levée par la conductance dynamique normalisée. Dès que les plus gros agrégats se débloquent, le courant peut circuler dans la jonction, ce qui se traduit par la présence de deux pics à  $\pm 50 \text{ mV}$  (cf. figure 4.8a). Cependant, étant donnée la largeur des pics, il est difficile d'affirmer que la tension des maxima correspond à la tension seuil des plus gros agrégats.

Pour vérifier la présence (ou l'absence) de blocage de Coulomb, comparons les conductances dynamiques normalisées à 4°K et à température ambiante. Comme le montre la figure 4.8b, les conductances normalisées de la jonction tunnel sans agrégats et de la jonction avec agrégats à 300°K ont des comportements similaires. Par contre, à basse température et en

présence d'agrégats, deux pics apparaissent témoignant d'une distribution de tension seuil attribuable au blocage de Coulomb.



<u>figure 4.8</u>: (a) • conductance dynamique normalisée  $\frac{dI_{dV}}{V_{V}}$  et  $\blacktriangle$  courant d'une jonction Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Au 0,7 nm / Al203 4,5 nm / Co 15 nm / Au 15 nm à basse température. (b) Conductance dynamique normaliseé de la même jonction • à 4°K et  $\times$  à température ambiante, et  $\blacktriangle$  pour une jonction tunnel simple à 4°K.

## • Dispositif de mesure de tansport

La mesure de capacité étant une activité nouvelle au sein de l'Unité Mixte de Physique, nous avons dû mettre en place de nouveaux moyens de mesure et élaborer les outils d'analyse des données recueillies.

Les ponts de mesure LCR sont fréquemment utilisés pour la mesure de la variation de capacité et ce, quelle que soit la nature du système étudié [74], [75], [76]. Nous avons à notre disposition un modèle HP4274A capable de superposer une tension de modulation à la tension délivrée par la source de tension Keithley 230. L'amplitude et la fréquence de la tension de modulation sont choisies par l'expérimentateur. Dans la pratique, nous avons fait varier la tension continue de 0 à 1,5 V, l'amplitude de la tension de modulation était de 4 mV à 6 mV et sa fréquence de 1 kHz, 2 kHz, 4 kHz, 10 kHz, 20 kHz, 40 kHz ou 100 kHz (valeurs autorisées par le pont de mesure LCR).



figure 4.9 : Schéma du montage utilisé pour de la mesure de capacité.

## 4.1.2.3 Traitement des données

Une analyse rigoureuse des données délivrées par le dispositif expérimental implique de comprendre la nature de l'objet mesuré. L'échantillon placé dans le cryostat peut être décrit comme un condensateur C, possédant une résistance de fuite R<sub>P</sub> placée en parallèle avec C sur la figure 4.10. R<sub>P</sub> représente les imperfections de C, c'est-à-dire les raisons du passage du courant à travers le système (effet tunnel, co-tunneling, etc). Une autre résistance parasite est à prendre en compte, R<sub>S</sub> en série avec C et R<sub>P</sub>. Cette résistance provient du dispositif expérimental (fils, circuiterie, canne etc).



figure 4.10 : Schéma du système étudié

Le pont de mesure LCR permet une mesure directe de la capacité. Pour cela, il se place dans l'une des deux approximations série ou parallèle décrite ci-dessous.
## • L'approximation série

A haute fréquence, l'impédance complexe de la capacité,  $Z_{c} = \frac{1}{j\omega C}$ , est très petite devant R<sub>P</sub>. Le courant passe préférentiellement par le condensateur et il est possible d'approximer le schéma de la figure 4.10 par un schéma série (figure 4.11).



figure 4.11 : Approximation série

Dans ces conditions, le pont LCR mesure C en résolvant le système d'équation (4.1).

(4.1) 
$$\begin{cases} C = \frac{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}}{Z\omega \tan \theta} \\ R_s = \frac{Z}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}} \end{cases}, \text{ où } Z \text{ et } \theta \text{ sont l'impédance et la phase mesurées} \end{cases}$$

aux bornes de la canne de mesure.

## • L'approximation parallèle

A basse fréquence,  $R_S$  est généralement négligeable et le schéma de la figure 4.10, devient :



figure 4.12 : Approximation parallèle

Les équations que doit résoudre le pont LCR pour donner la valeur de la capacité sont données par le système (4.2)

(4.2) 
$$\begin{cases} C = \frac{\tan \theta}{Z\omega\sqrt{1 + \tan^2 \theta}} \\ R_p = Z\sqrt{1 + \tan^2 \theta} \end{cases}$$

### • <u>Résolution exacte</u>

Si l'expérimentateur ne veut pas avoir recours à une approximation, le pont LCR peut fournir l'impédance Z et la phase  $\theta$ . A partir du schéma de la figure 4.10, on exprime Z et  $\theta$  en fonction de R<sub>S</sub>, R<sub>P</sub> et C :

(4.3)  
$$\begin{cases} Z = \frac{\sqrt{(R_{s} + R_{p} + R_{p}^{2}R_{s}C^{2}\omega^{2})^{2} + R_{p}^{4}C^{2}\omega^{2}}}{1 + R_{p}^{2}C^{2}\omega^{2}}\\ \theta = \operatorname{arctg}\left[\frac{R_{p}^{2}C\omega}{R_{s} + R_{p} + R_{p}^{2}R_{s}C^{2}\omega^{2}}\right] \end{cases}$$

Le système (4.3) a deux équations et trois inconnues  $R_S$ ,  $R_P$  et C. Pour le résoudre, mesurer l'une des deux valeurs  $R_S$  ou  $R_P$  s'impose.

 $R_P$  peut être obtenue à partir des caractéristiques courant - tension, mais il est délicat de l'utiliser car sa valeur varie avec la tension (résistance tunnel).  $R_S$  peut être estimée à partir des résistances d'électrodes ou peut être mesurée en tension continue sur une jonction claquée! La jonction étant alors court-circuitée, on peut estimer que la résistance mesurée est celle du montage expérimental.

On obtient la valeur de la capacité grâce à l'équation :

(4.4) 
$$C(R_s) = \frac{Z\sin\theta}{\omega(R_s^2 + Z^2 - 2R_sZ\cos\theta)}$$

• <u>Résultats</u>



<u>figure 4.13</u>: calcul de la capacité pour un échantillon (Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Co 1 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm),  $\bullet$  approximation série,  $\blacksquare$  approximation parallèle,  $O C_{RS}$ , (a) à 1 kHz et (b) à 40 kHz.

La variation de capacité d'une jonction contenant une assemblée d'agrégats de cobalt calculée à partir des différentes équations développées ci-dessus est tracée figure 4.13. Les approximations série et parallèle donnent des résultats bien différents à basse comme à haute fréquence. On remarque que, à 40 kHz, la résolution exacte est quasiment superposée à l'approximation série, celle-ci étant appropriée à haute fréquence. A 1 kHz, elle est superposée à l'approximation parallèle, plus appropriée à basse fréquence.

Les résultats présentés figure 4.13, sont reproductibles sur d'autres jonctions dont les assemblées et les barrières sont différentes. C'est pourquoi nous avons choisi de traiter toutes les données recueillies par la résolution exacte connaissant R<sub>s</sub>.

## 4.2 Validation des barrières diélectriques

Dans ce paragraphe nous nous intéressons aux deux principales barrières diélectriques utilisées : l'alumine cible et l'aluminium oxydé. Dans le cadre de l'étude de la capacité, il est important de connaître et de vérifier les propriétés des isolants. Ainsi, les valeurs de constantes diélectriques pour les oxydes d'aluminium varient de  $\varepsilon = 9,3$  à  $\varepsilon = 11,5$  en fonction des degrés de pureté et de cristallisation du matériau [77] [78]. Qu'en est-il des deux oxydes

d'aluminium amorphes dont il est question ici ? Pour répondre à cette interrogation, nous avons étudié deux échantillons élaborés dans la géométrie croix :

#### jonction 1

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé / Co 15 nm / Au 15 nm<sup>1</sup>

### jonction 2

Co 15 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm

En modélisant les jonctions par des condensateurs plans, il devient possible de calculer la constante diélectrique de l'isolant, connaissant la valeur de la capacité C grâce à la relation :

(4.5) 
$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}$$
, où d est l'épaisseur de l'isolant, S la surface de la jonction

et  $\varepsilon_0 = 8,84 \ 10^{-12}$  S.I. la constante diélectrique du vide.

Ensuite, considérant la magnétorésistance tunnel des échantillons, nous avons vérifié que l'effet tunnel y domine le transport. Les deux jonctions étudiées ici sont magnétiques (leurs électrodes sont en cobalt). Il est prédit [79] que la résistance de telles jonctions doit varier<sup>2</sup> avec le champ magnétique, si l'effet tunnel domine le transport électronique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le nom et la composition des jonctions sont récapitulés dans l'annexe D.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> La résistance passe d'une valeur faible à fort champ (lorsque les deux électrodes ont la même orientation magnétique), à une valeur élevée à faible champ (lorsque les deux électrodes ont des orientations opposées).

## 4.2.2 Propriétés diélectriques et isolantes de l'aluminium oxydé

• Capacité d'une jonction tunnel à base d'aluminium oxydé



*figure 4.14* : Variation de la capacité de la jonction 1 à 4°K et • 40 kHz.

La capacité de la jonction 1 est de  $3,388 \pm 0,01$  nF, sa variation est inférieure à 1 % sur 500 mV à 40 kHz mais aussi aux autres fréquences. Ainsi, la constante diélectrique de l'aluminium oxydé ne varie pas avec la tension ou la fréquence.

## • Constante diélectrique d'une barrière d'aluminium oxydé

Calculons la constante diélectrique de l'aluminium oxydé grâce à l'équation (4.5). La surface de la jonction est de 9  $10^{-8}$  m<sup>2</sup> (géométrie croix). L'épaisseur de la couche isolante est mesurée à partir de la figure 4.15, on trouve d = 2,65±0,15 nm



figure 4.15 : Coupe transverse d'une jonction Co / Al oxydé / NiFe.

Précédemment, la capacité a été calculée grâce à l'équation (4.4). De manière à minimiser l'erreur introduite par la résistance de fuite ( $R_P$  sur le schéma de la figure 4.10) de la jonction 1, nous nous plaçons dans des conditions où le signal provenant de la capacité pure est le plus important, c'est-à-dire à haute fréquence et à basse tension.

La constante diélectrique de l'aluminium oxydé est donc :  $\varepsilon_{Alox} = 11,2\pm0,1$ . Cette valeur est proche de celle trouvée perpendiculairement à l'axe c dans l'alumine  $\alpha$  [78].

### • Caractérisations du transport électronique dans la barrière d'aluminium oxydé

Les barrières d'aluminium oxydé ont été développées à l'Unité Mixte de Physique dans le but de mesurer l'effet tunnel dépendant du spin. Pour plus de détail sur cette barrière le lecteur pourra se référer à la thèse de J. Nassar [64]. Nous présentons ici une courbe de magnétorésistance obtenue à 10 mV et à 4°K aux bornes de la jonction 1 (figure 4.16). La variation de résistance de ce type de jonction est de 25 %, ce qui prouve que le transport dans la jonction se fait par effet tunnel.



<u>figure 4.16</u> : Courbe de magnétorésistance mesurée aux bornes de la jonction 1 à 4°K, à 10 mV.

## 4.2.3 Propriétés diélectriques et isolantes de l'alumine cible





figure 4.17 : Variation de la capacité de la jonction 2 à 4°K et  $\bullet$  40 kHz.

La capacité de la jonction 2 à 40 kHz est présentée figure 4.17, elle ne varie quasiment pas sur 500 mV (pas plus de 0,5%). Ce résultats est valable quelque soit la fréquence de la tension de modulation. Par conséquent, la constante diélectrique de l'alumine cible (équation (4.5)) est constante entre 1 kHz et 40 kHz et entre 0 et 500 mV.

### • Constante diélectrique d'une barrière d'alumine cible

La valeur de la constante diélectrique est calculée grâce à l'équation (4.5) à partir de la mesure de la capacité. La surface est celle d'une jonction croix,  $S = 9 \ 10^{-8} \ m^2$ , et l'épaisseur est d = 4 nm. De même que pour la jonction 1, la valeur de la capacité est choisit à haute fréquence et à basse tension.

Ainsi la constante diélectrique de l'alumine cible est  $\varepsilon_{A12O3} = 9,4\pm0,1$ , ce résultat est proche de celui trouvé parallèlement à l'axe c dans l'alumine  $\alpha$  [78].

• Caractérisations du transport électronique dans la barrière d'alumine cible

La magnétorésistance tunnel de la jonction 2 à 10 mV et à 4°K est tracée figure 4.18.



figure 4.18 : Magnétorésistance tunnel de la jonction 2 à 4°K et à 10 mV.

La variation de résistance est de 9 %, ce résultat étant reproductible, il est clair que le transport du courant au travers de la jonction est dominé par l'effet tunnel.

## 4.2.4 Conclusion

En conclusion, les barrières diélectriques utilisées dans nos échantillons, présentent les propriétés de transport tunnel. La constante diélectrique de l'alumine cible est très proche de celle de l'alumine cristalline. Dans tous les cas, la variation de capacité des barrières sur 500 mV est très faible, cela permettra d'affirmer plus loin que seule la présence d'agrégats au sein des jonctions est responsable de la variation de capacité.

# 4.3 Variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats

L'objet de cette section est de montrer que la présence d'une assemblée d'agrégats au sein d'une jonction tunnel en change considérablement les propriétés capacitives. Nous nous attacherons, ici, à établir qu'il n'existe de variation de capacité appréciable qu'en présence de blocage de Coulomb. Nous détaillerons le rôle des paramètres de l'assemblée d'agrégats et des barrières dans les paragraphes suivants.

## 4.3.1 Jonction tunnel à barrière d'aluminium oxydé et d'alumine cible

Le paragraphe précédent a montré que la capacité de jonctions tunnel simples à base d'alumine cible ou d'aluminium oxydé ne varie pas de manière significative. Qu'en est-il d'une jonction tunnel dont la barrière est constituée de la superposition de ces deux isolants ? Pour répondre à cette question, nous avons étudié la structure :

### jonction 3

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 nm / Co 15nm / Au 15 nm<sup>1</sup>



figure 4.19 : Variation de capacité de la jonction 3 à 4°K et à • 1 kHz.

La variation de capacité présentée figure 4.19, montre que la capacité de la jonction 3 est assez stable sur 1 V (variation maximale de 0,3 %)<sup>2</sup>. Ce résultat est reproductible pour des fréquences de mesure supérieures à 1 kHz. Nous allons voir maintenant que l'introduction d'une assemblée d'agrégats entre l'aluminium oxydé et l'alumine cible permet d'augmenter considérablement l'amplitude de la variation de capacité.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le nom et la composition des jonctions sont récapitulés dans l'annexe D.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Les oscillations observées figure 4.19 sont des artéfacts dus à la limite de résolution du pont LCR.

## 4.3.2 Variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats de cobalt

Nous avons inséré dans la jonction 3, une assemblée d'agrégats en déposant une épaisseur nominale de 1 nm de cobalt avant l'alumine cible. Nous obtenons ainsi la structure :

### jonction 4

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm)/ Co 1 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 nm / Co 15nm / Au 15 nm

La figure 4.20 présente la variation de capacité de la jonction 4 à 1 kHz et à basse température. Contrairement à la jonction 3, on observe ici une importante variation de la capacité, ce qui prouve l'influence d'une assemblée 2D d'agrégats nanométriques.

On retrouve une courbe en trois parties similaire à celle obtenue dans le paragraphe 3.3.3 consacré à la modélisation : à faible tension (0 à 20 mV zone 1), la capacité ne varie pas, puis, elle augmente dans un deuxième temps atteignant 42,6 % de variation à 920 mV, enfin, elle diminue.



figure 4.20 : Variation de capacité de la jonction 4 à 1 kHz et 4°K.



<u>figure 4.21</u>: • Conductance dynamique normalisée et  $\blacksquare$  variation de capacité de la jonction 4 à 4°K et 1 kHz.

La figure 4.21 est un agrandissement de la figure 4.20 autour des faibles tensions. Elle met en lumière le fait que la capacité de la jonction ne commence à augmenter qu'à partir de  $\pm$ 20 mV. La conductance dynamique normalisée est représentée sur la même figure. La présence de pics dans la conductance dynamique normalisée prouve l'existence d'une distribution de tensions seuil (cf. paragraphe 4.1.2.2). La capacité commence à augmenter à la tension où les pics apparaissent dans la conductance dynamique normalisée. Autrement dit, tant que l'assemblée d'agrégats est entièrement bloquée la variation de capacité est nulle.

Cela s'explique dans le modèle où l'on considère que la variation de capacité est due au blocage de Coulomb. Tant que le courant ne peut pas circuler dans la jonction la charge du système ne varie pas, en conséquence sa capacité reste stable.

La zone 2 correspond à la croissance de la capacité : elle débute à 20 mV lorsque les premiers agrégats se débloquent et atteint 42,6% à 920 mV. La capacité commence à augmenter lorsque les plus gros agrégats (ceux dont la tension seuil de blocage de Coulomb est la plus basse) se débloquent. L'augmentation de capacité décrit, ensuite, la distribution en taille des agrégats qui se débloquent progressivement.



<u>figure 4.22</u> : (a) Distribution en taille de l'assemblée d'agrégats de cobalts de la jonction 4. (b) Tension seuil de Coulomb en fonction du diamètre des agrégats dans la jonction 4, pour ■ le premier électron, ● le second électron, ▲ le troisième électron, et × le quatrième électron.

La figure 4.22a présente la distribution en taille des agrégats de la jonction 4. Elle est obtenue à partir de l'analyse de l'image MET d'une couche équivalente déposée sur grille de microscopie. Le diamètre moyen est de 3,5 nm et l'écart type de 1 nm. Sur la figure 4.22b les

tensions seuils correspondantes ont été tracées grâce à la formule calculée au paragraphe 3.1.2 :

(4.6) 
$$V = \frac{(2n+1)e}{2C_{Max}}$$
, n étant le nombre d'électrons présents sur l'agrégat

avant la charge.  $C_{Max}$  est la plus grande des capacités formées par les barrières isolantes, les agrégats et les électrodes.

Pour le calcul, nous nous sommes placés dans l'approximation des condensateurs plans. Il est donc important de connaître les épaisseurs de chacune des barrières diélectriques. L'alumine cible déposée au-dessus des agrégats va, en partie, servir à combler les espaces entre agrégats, si bien que l'épaisseur réelle d'alumine cible n'est pas égale à l'épaisseur nominale déposée.

Pour calculer la valeur réelle de l'épaisseur d'alumine cible, deux méthodes ont été utilisées. Tout d'abord, d'après la référence [6], l'épaisseur de la couche isolante séparant le sommet des agrégats et l'électrode supérieure est donnée par l'équation :

(4.7) 
$$d_{nominale}(Co) + d_{nominale}(Al_2O_3) = D + d_{réelle}(Al_2O_3)$$

où D est le diamètre des agrégats.

Cette équation traduit ce qu'il se passe lorsque l'on verse de l'eau sur un tapis de bille.

D'après la figure 4.23, le diamètre des agrégats est  $D = 1,7\pm0,2$  nm. Notons que sur la coupe transverse, il est visible que les agrégats ne sont pas des sphères, ce qui explique que leur hauteur ne correspond pas aux données de la figure 4.22a. En effet, la distribution en taille est obtenue à partir d'une vue plane et donne accès au diamètre dans le plan de l'assemblée.

L'équation (4.7) donne donc  $d_{réelle}(Al_2O_3) = 3,1\pm0,2$  nm. Ce résultat est confirmé par une mesure sur la figure 4.23. Il est également possible de mesurer l'épaisseur de la barrière d'aluminium oxydé. On observe que la première barrière a une épaisseur  $d(Alox) = 2,6 \pm 0,1$  nm, ce qui correspond à ce que nous avions vu dans le paragraphe 4.2.2. De là, pour la jonction 4, la capacité formée par l'électrode inférieure, l'aluminium oxydé et les agrégats est la plus grande.



<u>figure 4.23</u> : Coupe transverse d'un échantillon de structure équivalente à celle de la jonction 4.

L'augmentation de capacité observée au début de la zone 2 de la figure 4.20 provient de la charge des gros agrégats par le premier électron. En effet, ces gros agrégats ont la tension seuil la plus faible. Ensuite, au fur et à mesure que la tension augmente, des agrégats de plus en plus petits vont se charger d'un électron, permettant à la capacité de continuer à augmenter. Plus ces agrégats sont nombreux plus l'augmentation est importante, puisque la variation de capacité dépend de la variation de charge dans la jonction et donc du nombre d'agrégats qui se débloquent. Ainsi, on peut s'attendre à une diminution de capacité lorsque le nombre d'agrégats se débloquant diminue, c'est-à-dire au-dessus de 200 mV, tension seuil correspondant à la taille moyenne des agrégats.

Cependant, l'augmentation se poursuit jusqu'à 920 mV. Comme le montre la figure 4.22a, 200 mV correspond à la tension seuil des plus gros agrégats pour le second électron. En d'autres termes, plusieurs contributions électroniques sont à l'origine de la croissance de capacité observée dans la zone 2. Au paragraphe 3.3.3, nous avons montré grâce à des simulations numériques que la largeur de la variation de capacité d'un échantillon dépend du nombre de contributions.

Dans la dernière partie de la figure 4.20, la capacité de la jonction diminue. D'après les courbes de la figure 4.22b, à 920 mV il ne reste qu'une très faible proportion d'agrégats qui n'a pas été chargée par le premier électron. Ainsi, l'augmentation de capacité due au premier électron est quasiment nulle au-dessus de 920 mV.

A 920 mV, les agrégats de diamètre supérieur à 2,7 nm ont fini d'être chargés par le deuxième électron. Autrement dit, les agrégats qui admettent un second électron sont de moins en moins nombreux au-dessus de 920 mV.

Reste les variations de capacité dues aux contributions des troisièmes, quatrièmes, etc électrons. Cependant, d'après les simulations réalisées au paragraphe 3.3.3, ces contributions ne participent pas significativement à la variation de capacité totale. Leur maxima est plus faible que pour les autres contributions et la variation se fait sur de plus grands intervalles de tensions.

Finalement la capacité de la jonction décroît car les agrégats ont tous été chargés.

### • Conclusion

Nous avons montré que la présence d'une assemblée 2D d'agrégats nanométriques au sein d'une jonction tunnel, permet d'en faire varier la capacité. Cette variation est due au control de la charge des agrégats via le blocage de Coulomb.

Notons que, sur certains plans, les résultats obtenus sont encourageants dans la perspective d'application industrielle. En effet, la sensibilité de la jonction 4 (46 % / V) est comparable à celle des composants existant sur le marché (cf. annexe B). Dans la suite nous verrons comment les caractéristiques de la jonction et de l'assemblée d'agrégats peuvent jouer sur la variation de capacité. Nous saurons alors de quelle manière optimiser les jonctions pour obtenir des résultats à température ordinaire et à haute fréquence.

## 4.4 Influence des caractéristiques de l'assemblée d'agrégats sur la variation de capacité

Selon le modèle décrit au paragraphe 3.2.2, la capacité d'une jonction tunnel à base d'une assemblée 2D d'agrégats non chargés de distribution en taille gaussienne varie comme :

(4.8) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_f} \frac{d_f}{d_e} \Gamma \frac{s^2(0, V)}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(s(0, V) - \mu_s)^2}{2\sigma^2}}, \text{ avec } s(0, V) = \frac{1}{2} \frac{d_e e}{\varepsilon_e V} \text{ la surface}$$

des agrégats qui se débloquent à la tension V.

Les caractéristiques des barrières sont en rouge (constante diélectrique et épaisseur de la barrière fine,  $\varepsilon_f$  et d<sub>f</sub>, et de la barrière épaisse  $\varepsilon_e$  et d<sub>e</sub>), celles de l'assemblée d'agrégats sont en bleus (densité  $\Gamma$ , taille moyenne  $\mu_S$  et écart type  $\sigma_S$ ). Cette étude expérimentale a pour objectif de démontrer l'influence de chacun de ces paramètres

Cependant, les jonctions tunnel à base d'agrégats réalisées par pulvérisation cathodique, sont des systèmes relativement peu flexibles. En effet, la modification d'un seul paramètre de croissance entraîne des changements dans plusieurs caractéristiques de l'échantillon.

L'un des exemples les plus probants est le contrôle des caractéristiques de l'assemblée d'agrégats. Pour élaborer une assemblée d'agrégats sur une surface d'oxyde, nous choisissons le métal dont les agrégats seront faits et l'épaisseur nominale déposée. Chaque couple "métal, épaisseur nominale" donne naissance à une assemblée d'agrégats différente. Il n'est donc pas possible d'agir sur la densité d'agrégats via l'épaisseur nominale déposée sans agir aussi sur la taille moyenne et la dispersion.

Pour mettre en évidence l'effet de la densité d'agrégats sur la variation de capacité, nous avons suivi simultanément deux démarches indépendantes. D'une part, nous avons développé un protocole qui, grâce à l'utilisation de la pulvérisation cathodique, nous a permis de contrôler la taille et la densité des agrégats déposés. Nous présentons les résultats de cette étude dans le paragraphe 4.4.3. D'autre part, nous avons collaboré avec des chimistes qui maîtrisent la synthèse de nanoparticules métalliques et savent en contrôler la taille et la densité déposée de manière indépendante. Nous commençons par présenter ces résultats.

## 4.4.2 Influence de la densité d'agrégats

D'après le modèle présenté dans la partie 3.2.2, la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats est directement proportionnelle à la densité de l'assemblée. Du point de vue expérimental, il n'est pas aisé de mettre l'effet de la densité en relief. En effet, l'obtention de densités d'agrégats différentes avec la pulvérisation cathodique implique de modifier également la taille des agrégats et par conséquent l'épaisseur de la barrière diélectrique au-dessus des agrégats (c. f. équation (4.7) et texte associé). Dès lors, non pas un mais au moins trois paramètres critiques sont modifiés et il devient très complexe de déterminer l'influence de la densité.

Nous nous sommes intéressés aux autres techniques d'élaboration d'agrégats et notamment la voie chimique. Nous présenterons ici les résultats obtenus en collaboration avec le groupe Nanomatériaux de G. Viau du laboratoire ITODYS (UMR 7086 CNRS - Paris VII). La voie chimique permet en effet, d'obtenir des nanoparticules en solution de taille très homogènes. La maîtrise de leur dépôt permet de jouer sur leur densité. Avant d'entrer dans le vif du sujet, quelques remarques sont nécessaires. La communication entre physiciens et chimistes n'est pas toujours évidente ! Bien souvent nous désignons le même objet par des termes différents, ou bien le même terme désigne des objets distincts. Par exemple, ce qu'un physicien nommera agrégat sera un amas de particules de tailles et de formes mal définies pour le chimiste. Le chimiste appellera nanoparticules un amas d'atomes de très petite dimension (quelques nanomètres au plus), alors que certains physiciens appellent nanoparticules les très gros agrégats (de dix nanomètres et plus). Une étude pluridisciplinaire telle que celle présentée ici, aura donc demandé à chacun des protagonistes de se mettre à la portée de ses interlocuteurs. En tant que physiciens employant des outils de chimistes, nous avons pris la liberté d'utiliser indifféremment les mots "agrégat" ou "nanoparticule".

## 4.4.2.1 Synthèse et dépôt de nanoparticules par voie chimique1

Depuis plusieurs années, G. Viau et son équipe synthétisent des nanoparticules de métaux de transition et de métaux nobles [80]. Parmi les matériaux dont ils se servent nous avons choisi le ruthénium.

La synthèse de nanoparticules de ruthénium se fait par la réduction d'un sel de ruthénium (RuCl<sub>3</sub>) en milieu polyol (1, 2 - propanediol) à 150 °C. L'ajout d'un agent protecteur (l'acétate de sodium trihydraté CH<sub>3</sub>COONa, 3H<sub>2</sub>O) empêche l'agglomération des nanoparticules et permet de contrôler leur taille. Le protocole est détaillé dans la thèse de N. Chakroun [81].

Il faut ensuite extraire les particules du milieu polyol : très peu volatile, ce solvant peut gêner l'observation des particules mais surtout modifier leurs propriétés de conduction. En outre, à l'issue de la synthèse, les particules sont enrobées d'ions acétates. Or, la présence de composés ioniques dans la jonction tunnel apporte des charges parasites. Les effets du blocage de Coulomb sont alors différents de ceux attendus. L'extraction permet à la fois de remplacer le milieu polyol par le toluène, solvant volatile à température ambiante, et de substituer les ions acétates par d'autres molécules. Ces dernières sont choisies en fonction de leur taille (la longueur de la chaîne influe sur l'espace entre particules et donc sur la densité) et

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bien que n'ayant pas été impliquée personnellement dans cette partie du travail, j'essayerai de décrire brièvement les protocoles utilisés pour la synthèse et le dépôt de nanoparticules.

du type de liaison qu'elles forment avec le ruthénium. Des essais ont été menés avec la dodécylamine ( $C_{12}H_{25}NH_2$ ) et le dodécanthiol ( $C_{12}H_{25}SH$ ).

Une fois les particules synthétisées, elles peuvent être déposées sur la surface, ici un oxyde d'aluminium. Cette étape se fait par trempage de l'échantillon dans la solution de nanoparticules. Si aucune précaution n'est prise, les agrégats se répartiront de manière aléatoire sur la surface, il y aura des zones denses, des zones vierges et des zones avec plusieurs couches de nanoparticules [80]. Dans le cadre de notre étude, nous cherchons à obtenir des assemblées 2D d'agrégats de densité homogène sur une grande surface. Pour arriver à ce résultat, les surfaces ont été fonctionnalisées avant le dépôt des particules, c'est-à-dire tapissée de molécules capables d'accrocher une monocouche d'agrégats, un rinçage permet ensuite d'enlever les couches superflues. L'étape de fonctionnalisation, a exigé un travail particulier, D. Veautier a passé une grande partie de son post-doctorat à mettre au point le protocole.

Comme pour l'extraction, deux jeux de molécules ont été testées pour la fonctionnalisation :

Les mercaptopropyltriméthoxysilanes (ou mercaptosilane, SH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) et

Les aminopropyltrimethoxysilanes (ou aminosilane, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

La partie silane (Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) se fixe sur l'alumine, tandis que la seconde terminaison SH ou NH<sub>2</sub> se substitue à l'une des molécules d'enrobage pour retenir un agrégat. L'une ou l'autre des molécules a été choisie en fonction de la liaison souhaitée avec le ruthénium.

## 4.4.2.2 Observations MET

Nombre de difficultés doivent être surmontées pour caractériser les assemblées de nanoparticules de ruthénium obtenues par voie chimique. Les trempages successifs dans les solutions de lavage, de fonctionnalisation et de nanoparticules endommagent les grilles de microscopie. De nombreuses tentatives sont donc nécessaires avec qu'une observation puisse être menée à bien.

Un autre problème est que les agrégats de ruthénium peuvent se fixer sur les deux faces de la grille de microscopie. La densité observée est alors plus importante que la densité de nanoparticules sur une face. Pour remédier à cet inconvénient, des grilles sont collées sur du silicium à l'aide d'une résine soluble dans l'acétone.



(a)



(b)

<u>figure 4.24</u>: Assemblées de nanoparticules de ruthénium. La grille a été trempée dans une solution de d'agrégat de ruthénium de concentration (a) 0,33 mM et (b) 2,5 mM. Les images font 100 nm de côté.



figure 4.25: Distributions des assemblées de la figure 4.24.

La figure 4.24 présente deux assemblées de nanoparticules de ruthénium. Après traitement de ces images (c. f. paragraphe 4.1.2), nous obtenons les distributions en taille de la figure 4.25. Si ces dernières sont très proches, la densité, par contre, est différente. L'assemblée de la figure 4.24a a été obtenue par trempage de la grille dans une solution à 0,33 mM de ruthénium, sa densité est de 1,42x10<sup>16</sup> ag /m<sup>2</sup>. L'assemblée de la figure 4.24b a été obtenue par trempage dans une solution plus concentrée en ruthénium (2,5 mM) et sa densité est de 2,02 x10<sup>16</sup> ag /m<sup>2</sup>. La concentration de la solution de nanoparticules en ruthénium apparaît donc comme un facteur déterminant pour la densité de nanoparticules sur la surface.

## 4.4.2.3 Variation de capacité de jonction à base de nanoparticules de ruthénium

Les assemblées de la figure 4.24 ont été insérées dans des jonctions tunnels en géométrie croix du type :

### jonction 5

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) // [Ru] = 0,33 mM // Al2O3 4 nm / Co 15nm / Au 15 nm<sup>1</sup>

### jonction 6

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) // [**Ru**] = **2,5 mM** // Al2O3 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm

Le signe "//" indique qu'il y a eu mise à l'air de l'échantillon, la partie en gras est déposée par voie chimique. Dans ces deux jonctions, la dodécylamine enrobe les nanoparticules tandis que des aminosilanes fonctionnalisent la surface d'aluminium oxydé.

### • <u>Blocage de Coulomb</u>

Comme l'illustre la figure 4.26, les jonctions 5 et 6 présentent les caractéristiques du blocage de Coulomb (cf. paragraphe 4.1.2.2). Lorsque les échantillons sont refroidis, la résistance augmente de 2700 % pour la jonction 5 et de 1800 % pour la jonction 6. L'augmentation devient très prononcée sitôt que l'énergie thermique n'assiste plus le transport

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le nom et la composition des jonctions sont récapitulés dans l'annexe D.

électronique. Les pics observés dans la conductance dynamique normalisée (figure 4.26b), sont caractéristiques de la présence d'une tension seuil, due au blocage de Coulomb.



<u>figure 4.26</u>: (a) R(T) à 5 mV et (b) conductance dynamique normalisée à 4°K pour × la jonction 5 et  $\bullet$  la jonction 6.

• Variation de capacité



figure 4.27: Variation de la capacité de  $\times$  la jonction 5 et  $\bullet$  la jonction 6 à 2kHz et à 4°K.

La variation de capacité mesurée à basse température et à 2 kHz est présentée sur la figure 4.27. Le modèle décrit au paragraphe 3.2.2 prédit que la variation de capacité de jonctions, telles que celles mesurées ici, est directement proportionnelle à la densité de nanoparticules. Le rapport des maxima des deux variations est de  $2,1\pm0,4$  et celui des densités d'agrégats est de 1,4. L'ordre de grandeur est respecté même si une différence entre les deux résultats est observée. Les données existantes concernant ces échantillons ne suffisent pour l'instant pas à expliquer cette différence. De plus amples informations sur les assemblées de nanoparticules déposées par voie chimique pourraient nous renseigner sur cet effet.

## 4.4.2.4 Caractérisation de l'environnement chimique des nanoparticules.

Les images MET montrent la répartition des nanoparticules sur la surface et permettent de mesurer la densité et la taille des nanoparticules. Qu'en est-il de leur environnement chimique ? Quel est le rôle joué par les molécules d'enrobage et celles de fonctionnalisation ? Il est difficile de répondre à ces questions à ce stade de l'étude. Mais nous avons débuté une étude XPS, menée à l'ITODYS par le groupe de C. Mangeney.

Les essais menés sur l'enrobage des particules et la fonctionnalisation des surfaces font appel à la fonction amine (NH<sub>2</sub>) ou à la fonction silane (SH). Les analyses XPS montrent que des liaisons covalentes se créent entre le souffre du silane et le ruthénium. Dans le cas de l'amine, il s'agirait de liaisons électrostatiques. Or il est difficile de dire quels effets ces liaisons peuvent avoir sur la capacité d'une jonction. En particulier l'application d'une tension entraîne sans doute des effets de polarisation et par conséquent des modifications des constantes diélectriques.

La difficulté d'obtenir des assemblées denses de particules enrobées de dodécanthiol nous a conduit à réaliser nos premières expériences de transport avec des particules enrobées de dodécylamine. A l'heure où ces lignes sont écrites, la préparation d'assemblées d'agrégats enrobés de thiols est bien avancée. Malheureusement, les conditions de préparations endommagent les grilles de microscopie et empêchent la caractérisation des assemblées. Nous envisageons donc d'autres techniques de caractérisation : une analyse semi-quantitative EDS nous permettra de connaître le rapport Ru / S, nous envisageons également une analyse RBS pour doser le ruthénium dans l'alumine. Ces expériences sont en cours.

Un autre projet développé dans le cadre de l'A.C.N. Capa Nova est de remplacer la barrière tunnel fine par la couche de fonctionnalisation ou par une couche moléculaire auto-assemblée (équipe de Ph. Lang, ITODYS). D'autre part, l'équipe de B. Chaudret au LCC [82] maîtrise la synthèse de nanoparticules de platine de très petites tailles (<2 nm) ce qui laisse espérer des résultats à température ambiante. Ce même groupe arrive également à retirer l'enrobage des nanoparticules. Les perspectives ouvertes par la collaboration entre l'Unité Mixte de Physique l'ITODYS et le LCC dans le cadre de l'A.C.N. Capa Nova sont donc encore multiples.

# 4.4.3 Contrôle de la taille des agrégats : vers un fonctionnement à température ambiante

La voie chimique permet d'obtenir rapidement des résultats quant à l'influence de la densité d'agrégats sur la variation de capacité. Nous souhaitons également évoluer vers de très petites nanoparticules (< 2 nm) [83] afin d'augmenter la température de fonctionnement de nos systèmes. Parallèlement à la collaboration avec les chimistes, nous avons mené une étude sur les moyens possibles de contrôler taille et densité d'agrégats par voie physique.

L'une des conditions d'observation du blocage de Coulomb est que l'énergie de charge,  $E_C$ , des agrégats soit supérieure à l'énergie thermique (cf. paragraphe 3.1.3).

(4.9) 
$$E_{\rm C} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{C_{\rm e} + C_{\rm f}} \gg k_{\rm B} T \text{ (cf. équation (3.9)), où e est la charge de$$

l'électron et  $C_e$  (respectivement  $C_f$ ) la capacité formée par l'agrégat, l'électrode et le diélectrique épais (respectivement fin).

En première approximation ces capacités sont assimilées à des condensateurs plans, de surface S (donnée par un disque de même diamètre que l'agrégat), d'épaisseur d<sub>e</sub> (respectivement d<sub>f</sub>) et de constante diélectrique  $\epsilon_e$  (respectivement  $\epsilon_f$ ). L'énergie de charge s'écrit maintenant :

(4.10) 
$$E_{c} = \frac{1}{2} \frac{e^{2}}{S} \frac{d_{e}d_{f}}{\varepsilon_{f}d_{e} + \varepsilon_{e}d_{f}}$$

Comme nous le verrons au paragraphe 4.5, les épaisseurs et constantes diélectriques des barrières seront choisies de manière à minimiser les pertes des dispositifs et à optimiser leur comportement en fréquence. D'après l'équation (4.10), le seul paramètre sur lequel il y ait une véritable flexibilité pour agir sur  $E_C$  est la surface des agrégats.

Nous montrons ici qu'il est possible de réduire la taille d'agrégats d'or déposés sur alumine cible par pulvérisation cathodique tout en contrôlant leur densité sur la surface.

## 4.4.3.2 Croissance d'agrégats d'or sur alumine cible

L'idée de cette étude trouve ses fondements dans les résultats obtenus par J. Carrey [5]. Rappelons-en les principales conclusions avant de présenter la technique mise au point durant ce travail. Le lecteur pourra se reporter au paragraphe 2.1.1 pour une description de la croissance d'agrégats.

J. Carrey a montré que la croissance d'agrégats d'or sur alumine cible est une croissance hétérogène. Dans le cas de la croissance par pulvérisation cathodique, un atome de la cible d'or est projeté vers le substrat d'alumine amorphe. Là, il diffuse jusqu'à être piégé par un défaut (i.e. un puits de potentiel suffisamment profond pour stopper sa diffusion). D'autres atomes se lient au premier formant ainsi un agrégat. Aux premiers stades de la nucléation, deux phénomènes sont en compétition : d'une part l'incorporation de nouveaux atomes qui conduit à une augmentation de la taille des agrégats et, d'autre part, la dissociation. Dans ce dernier cas, des atomes se détachent des plus petits agrégats et vont gonfler les plus gros : c'est le mûrissement d'Oswald [15]. La probabilité pour que l'incorporation l'emporte sur la dissociation est d'autant plus grande que le puits de potentiel est profond. Un autre phénomène est à prendre en compte, il s'agit de la mobilité des agrégats [84]. Au-dessus d'une certaine taille critique, les agrégats parviennent à s'extraire du défaut dans lequel ils étaient piégés. Ils peuvent alors diffuser sur la surface, favorisant ainsi la dissociation des petits agrégats ou l'incorporation d'atomes isolés. L'alumine cible étant amorphe, il y a une distribution d'énergie des défauts à la surface, ce qui favorise l'élargissement des assemblées d'agrégats qui y sont déposées.

Les petites tailles d'agrégats sont obtenues pour les faibles épaisseurs nominales déposées (0,2 nm à 0,4 nm). Pour de si fines couches, nous nous situons dans le régime dit de nucléation (cf. paragraphe 2.1.1). Or, la compétition entre les divers phénomènes qui viennent d'être évoqués a pour conséquence d'élargir la distribution en taille. Contrôler les défauts à la surface de l'alumine cible conduit-il à contrôler la croissance des agrégats ? Si nous parvenons à augmenter l'énergie de piégeage de l'ensemble des défauts, l'influence de la dissociation devrait s'en trouver atténuée.

## 4.4.3.3 Exposition de l'alumine cible à un plasma d'argon

3 nm d'alumine cible sont déposés sur des grilles de microscopie, puis, avant de déposer l'or, la surface de l'alumine est exposée à un plasma d'argon. Nous avons mené plusieurs séries d'expériences, en faisant varier les paramètres du plasma ainsi que ceux du dépôt. Dans tous les cas, l'assemblée d'agrégats est recouverte de 4 nm d'alumine cible pour figer la diffusion des atomes.

## • Validation de la technique

Nous présentons figure 4.28, un exemple de comparaison de distributions en taille de deux assemblées d'agrégats d'or. L'exposition de l'alumine cible à un plasma d'argon d'une puissance de 35 W sous une pression de  $10^{-2}$  mbar pendant 10 s, entraîne les conséquences recherchées : la taille moyenne des agrégats passe de 1,6 nm pour l'échantillon non exposé au plasma à 1,2 nm pour le deuxième échantillon. Quant à l'écart type, il passe de 0,39 nm à 0,26 nm. Autrement dit, exposer l'alumine cible préalablement à un plasma d'argon permet à la fois d'empêcher l'élargissement de la distribution en taille des agrégats et de réduire leur taille moyenne. Nous obtenons ainsi une assemblée d'agrégats dont les plus gros ont une taille de 2 nm, ce qui laisse espérer l'observation du blocage de Coulomb à température plus élevée…



<u>figure 4.28</u>: Distribution en taille d'assemblées d'agrégats obtenues par dépôt de 0,2 nm d'or sur alumine cible. En gris, l'alumine n'a pas été traitée, en noir, l'alumine a été exposée au plasma d'argon durant 10 s par un plasma d'argon à 35 W et à  $10^{-2}$  mbar.

## • Optimisation des paramètres du plasma d'argon : la puissance

Le tableau de la figure 4.29 présente les diamètres moyens ainsi que les écarts types obtenus pour différentes puissances du plasma d'argon, le temps d'exposition est fixé à  $10 \text{ s}^1$ . Le diamètre moyen et l'écart type varient de la même manière avec la puissance du plasma. On observe une diminution notable des diamètres des agrégats dès que l'alumine a été exposée au plasma d'argon. Les distributions en taille atteignent un minimum pour des puissances du plasma comprises entre 35 W et 50 W. Au-dessus de 50 W, la distribution en taille revient à des valeurs comparables à celles obtenues à 25 W et 30 W.

Puissance du plasma (W)	0	25	30	35	40	50	55	60
Diamètre moyen (nm)	1,6	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3
Ecart type (nm)	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3

<u>figure 4.29</u> : Evolution du diamètre moyen et de l'écart type d'assemblées d'agrégats obtenues par le dépôt de 0,2 nm d'or sur de l'alumine cible préalablement soumise à un plasma d'argon pendant 10 s sous une pression de  $10^{-2}$  mbar pour différentes puissances.

Ce comportement s'explique très bien en supposant que le plasma d'argon est créateur de défauts sur la surface de l'alumine. Entre 25 W et 35 W, le nombre de défauts artificiels augmente de sorte que la dissociation est bloquée et les agrégats ne peuvent plus grossir en profitant de la dissociation des autres agrégats.

Entre 35 W et 50 W, les assemblées d'agrégats ont des distributions similaires. Ce comportement se comprend si l'on considère que le nombre d'agrégats est alors inférieur au nombre de défauts. Le nombre de ces derniers augmente sans doute, mais n'étant pas décorés par les agrégats, cette augmentation n'a pas de conséquence sur les caractéristiques de l'assemblée.

L'augmentation de la taille des agrégats pour des puissances supérieures à 50 W s'explique en supposant que les défauts créés par le plasma ne sont plus capables de piéger les agrégats.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les résultats indiqués dans ce paragraphe sont donnés à 0,1 nm près.

Au-dessus de 50 W, la densité de défauts devient assez importante pour que des défauts de moindre énergie de piégeage apparaissent.

## • Optimisation des paramètres du plasma d'argon : le temps d'exposition

Comme le montre le tableau de la figure 4.30, le temps d'exposition au plasma d'argon n'a pas d'influence significative sur la distribution en taille des agrégats, dès lors qu'il ne soit pas trop long. Ainsi, entre 5 s et 20 s d'exposition, la taille moyenne est de  $1,2\pm0,05$  nm tandis que l'écart type est de 0,2 nm. En revanche, pour 30 s d'exposition à l'argon, la taille moyenne est de 1,4 nm et l'écart type atteint 0,4 nm. Il n'a pas été possible de vérifier que l'accroissement de la taille des agrégats pour des durées d'exposition supérieure à 30 s, car une exposition de 40 s au plasma endommageait fortement la grille de microscopie

Durée du plasma (seconde)	0	5	10	20	30
Diamètre moyen (nm)	1,6	1,2	1,2	1,1	1,4
Ecart type (nm)	0,4	0,2	0,2	0,2	0,4

<u>figure 4.30</u>: Evolution du diamètre moyen et de l'écart type avec le temps d'exposition à un plasma d'argon de 35 W sous une pression de  $10^{-2}$  mbar.

Des mesures EDS ont été menées sur cette série d'échantillon. Leur analyse semi quantitative montre que le rapport "Al / Au " est plus faible pour l'échantillon où l'exposition au plasma est la plus longue (cf. tableau de la figure 4.31). Ce résultat, associé au fait qu'une exposition de 40 s perce la grille de microscopie, nous permet de conclure qu'une exposition prolongée de l'alumine cible au plasma semble enlever de la matière. La notion de gravure de l'alumine par le plasma d'argon est donc pertinente. Il est possible qu'une exposition d'une durée supérieure à 20 s enlève de la matière jusqu'à lisser la surface de l'alumine voire l'ôter complètement, cela expliquerait que la taille des agrégats soit plus grande pour l'échantillon exposé au plasma durant 30 s.

Durée du plasma (seconde)	0	10	30
Rapport Al / Au	22,07±3,3	24,3±2,2	18,1±1,2

<u>figure 4.31</u>: Evolution du rapport Al / Au avec le temps d'exposition à un plasma d'argon de 35 W sous une pression de  $10^{-2}$  mbar.

## 4.4.3.4 Etude du transport dans les assemblées des très petits agrégats

Les assemblées de petits agrégats ont été insérées dans des jonctions tunnel, dans le but de mesurer des effets de type blocage de Coulomb à haute température. Pour cela, des jonctions dans la géométrie croix sont élaborées, leurs structures sont :

### jonction 7

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / **Plasma Ar 35 W 10 s** / Co 15 nm / Au 15 nm<sup>1</sup>

### jonction 8

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Plasma Ar 35 W 10 s / Au 0,2 nm / Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub> 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm

### jonction 9

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Au 0,2 nm / Al203 3 nm / NiFe 15 nm / Au 15 nm

## • Comportement de la barrière d'aluminium oxydé en transport

La jonction 7 nous a permis d'observer d'éventuels changements dans les propriétés de conductions de la barrière d'aluminium oxydé. Nous avons expliqué au paragraphe 4.2.2 que la présence de magnétorésistance est une preuve du transport par effet tunnel. La magnétorésistance de la jonction 7 à température ambiante atteint 10 % à 20 mV, comme le montre la figure 4.32. Ce résultat est comparable à ceux obtenus pour les jonctions de structures similaires mais pour lesquelles la barrière d'aluminium oxydé n'est pas exposée à un plasma d'argon [64]. Nous en concluons que le transport électronique dans la barrière d'aluminium oxydé se fait par effet tunnel.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le nom et la composition des jonctions sont récapitulés dans l'annexe D.



<u>figure 4.32</u> : Variation de la résistance de la jonction 7 avec le champ magnétique à 20 mV et à température ambiante.

### • Energie de charge dans les jonctions 8 et 9

L'étude menée sur le contrôle de la taille des agrégats grâce à un plasma d'argon a été réalisée en fin de thèse si bien que toutes les mesures souhaitées n'ont pu être réalisées. Nous pouvons toutefois montrer grâce aux jonctions 8 et 9 que l'obtention de très petits agrégats d'or grâce à un plasma d'argon permet l'observation du blocage de Coulomb à haute température.

Comparons les énergies thermiques des petits agrégats (les premiers à se bloquer lorsque la température diminue) dans les deux cas en appliquant l'équation (4.10). A chaque fois l'épaisseur d'alumine cible est d'environ 2,6 nm (cf. paragraphe 4.2.2). Nous trouvons l'épaisseur réelle d'alumine cible grâce à l'équation (4.7), et en supposant que les agrégats sont des sphères parfaites dont le diamètre est donné par la distribution en taille de la figure 4.28. Ainsi, pour la jonction 8 d<sub>réel</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 3,4 nm et pour la jonction 9 d<sub>réel</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2,4 nm. Dans ces conditions, on obtient que l'énergie de charge de la jonction 8 est 1,16 fois plus élevée que celle de la jonction 9.

• Blocage de Coulomb dans les jonctions 8 et 9



<u>figure 4.33</u>: Evolution de la résistance entre 300°K et 100°K × 20 mV, O 50 mV,  $\bullet$  100 mV et  $\blacktriangle$  200 mV; (a) pour la jonction 9 et (b) pour la jonction 8.

La figure 4.33a présente les résultats obtenus pour la jonction 9. On peut voir que la résistance augmente fortement lorsque l'échantillon est refroidi pour les plus faibles tensions. A 100 mV, l'augmentation est moindre. Dans le cadre du blocage de Coulomb, cela s'explique par le fait qu'à 100 mV les plus gros agrégats sont débloqués quelle que soit l'énergie thermique (cf. paragraphe 4.1.2.2). A 20 mV, en revanche, les agrégats sont bloqués et, dès que l'énergie thermique n'est plus assez grande pour assister le transport, la résistance de la jonction s'accroît considérablement.

La figure 4.33b, expose les résultats obtenus pour la jonction 8. Là encore, l'augmentation de résistance est considérable lorsque l'échantillon est refroidi. Cependant, le comportement de la jonction 8 n'est pas identique à celui de la jonction 9. Tout d'abord, mesurer l'évolution de la résistance de la jonction 8 à 20 mV s'avère difficile car la résistance devient rapidement trop élevée pour l'appareillage de mesure (supérieure à 3,5 G $\Omega$  à 250°K, la jonction 8 atteint la même résistance que la jonction 9 à 100°K). Ensuite, on remarque que la variation de résistance est la même à 50 mV et à 100 mV. A 200 mV, la variation est moins élevée mais conséquente. Il semble donc que l'énergie apportée aux électrons entre 50 mV et 100 mV ne soit pas suffisante pour surpasser l'énergie de charge de Coulomb. Cela n'est pas le cas pour la jonction 9, dans laquelle les agrégats sont plus gros.

D'autre part, la figure 4.33a montre que l'évolution de la résistance est à peu près semblable à 20 mV, 50 mV et 100 mV entre 295°K et 200°K. Pour les températures inférieures, une rupture dans la pente est observée, signe que l'on peut estimer la température de blocage des plus gros agrégats aux alentours de 200°K. L'évolution de la résistance de la jonction 8 présente la même rupture de pente mais vers 275 °K. Le rapport de ces deux températures est de 1,37. Nous retrouvons l'ordre de grandeur du rapport des énergies de charge des plus petits agrégats. Les figure 4.33a et b ne permettent pas une lecture précise de la température de blocage de ces agrégats ce qui explique la différence observée.



<u>figure 4.34</u>: Caractéristiques courant/tension de la jonction 8 obtenues à - 295°K,  $\bullet$  230°K, O 220°K et × 200°K.

Les caractéristiques courant/tension de la jonction 8 à différentes températures sont représentées figure 4.34. A 295°K le courant est faible pour toutes les tensions mais non négligeable. Aux autres températures, le courant est extrêmement faible et à basse tension il est presque inexistant.

L'exposition à un plasma d'argon de la première barrière diélectrique permet de modifier sensiblement les propriétés de transports des jonctions. En particulier, le blocage de Coulomb a pu être observé à plus de 230°K.

L'exposition de l'alumine à un plasma d'argon, outre la réduction de la taille des agrégats, a pour conséquence de permettre le contrôle de leur densité. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.4.2, cette propriété est particulièrement intéressante pour obtenir de grandes variations de capacité.

## 4.4.3.5 Contrôle de la densité d'agrégats

Nous comparons ici les résultats obtenus sur deux séries d'échantillons. Dans la première, la surface d'alumine n'était pas exposée au plasma tandis que dans la seconde elle l'était. L'épaisseur nominale d'or déposée est le paramètre dont on étudie l'influence.



<u>figure 4.35</u>: (a) diamètre moyen des assemblées d'agrégats, la barre d'erreur représente l'écart type. (b) densité d'agrégats mesurée, pour les mêmes assemblées. • Echantillons non exposés au plasma d'argon, O échantillons où l'alumine a été exposée au plasma d'argon.

On constate figure 4.35a que les distributions en taille sont sensibles à l'exposition au plasma de l'alumine cible pour 0,2 nm d'or déposé mais aussi pour 0,3 nm et 0,4 nm. En particulier, l'exposition au plasma d'argon permet d'obtenir des distributions en taille très semblable pour 0,3 et 0,4 nm. La densité d'agrégats mesurée sur les mêmes échantillons (figure 4.35b) montre que plus l'épaisseur nominale déposée est élevée, plus l'assemblée est dense.

Exposer l'alumine cible à un plasma d'argon avant le dépôt des agrégats d'or, permet d'obtenir une assemblée dense d'agrégats de petite taille.

### • Comportement anormal aux fortes épaisseurs déposées

Examinons à présent l'évolution de la densité de la figure 4.35b. Une augmentation de la densité d'agrégats associée à l'exposition au plasma, pour les épaisseurs de 0,2 nm et 0,3 nm est observée, tandis que l'effet est inverse pour 0,4 nm déposé.

Les travaux de J. Carrey [5] apportent un éclairage intéressant à nos résultats car ils montrent qu'un nombre important de très petits agrégats (< 1 nm) ne sont pas visibles au MET. L'exposition de l'alumine à un plasma d'argon permet de réduire la taille des agrégats d'une assemblée mais le MET ne permettrait d'en observer qu'une partie. Ce phénomène peut être plus important pour une épaisseur nominale de 0,4 nm d'or déposée que pour 0,2 nm et 0,3 nm. En effet, pour l'échantillon non exposé au plasma d'argon, la densité d'agrégats est beaucoup plus élevée pour 0,4 nm d'or déposé que pour 0,2 nm ou 0,3 nm. De plus, ces

agrégats sont plus gros. L'exposition au plasma d'argon permet de ramener la taille des agrégats à celles observées pour 0,3 nm. Il est donc possible que la proportion d'agrégats non visibles au MET soit plus importante dans le cas de 0,4 nm d'or déposé.

Pour valider le fait qu'une partie de la matière n'est pas visible au MET, la quantité d'or vue par le MET est mesurée: L'épaisseur équivalente d'une couche mince contenant la même quantité de matière (figure 4.36) est calculée à partir des histogrammes de distribution en taille en assimilant les agrégats d'or à des sphères.



<u>figure 4.36</u> : Epaisseur équivalente vue par le MET : or déposé sur une surface d'alumine  $\bullet$ non exposée au plasma d'argon, O exposée à un plasma d'argon à 35 W pendant 10 s,  $\bullet$ exposée à un plasma d'argon à 35 W pendant 10 s mais la seconde couche d'alumine cible a été déposée une nuit après le dépôt des agrégats.

On remarque tout d'abord que quel que soit l'échantillon, l'épaisseur d'or observée est très inférieure à celle déposée. Cette observation est conforme à celles de J. Carrey, ces observations l'ont conduit à supposer l'existence d'une grande quantité d'agrégats non visibles au MET. Il apparaît ensuite que la quantité de matière observée sur les échantillons où l'alumine a été exposée au plasma est plus faible que sur ceux où elle ne l'a pas été. Ceci est particulièrement marqué pour  $t_{Au} = 0,4$  nm. Cela tend à montrer que, l'exposition de l'alumine conduit à un accroissement du nombre d'agrégats dont le diamètre est inférieur à 1 nm. Ce résultat va dans le sens de l'explication proposée pour expliquer l'évolution de la densité présentée la figure 4.35b.

Cette hypothèse est confirmée par les observations faites sur des échantillons où la seconde couche d'alumine n'a été déposée qu'une nuit après le dépôt des agrégats d'or. Sur ces échantillons, les agrégats ont eu suffisamment de temps pour diffuser sur la surface. Comme le montre la figure 4.36, pour une épaisseur nominale de 0,4 nm, cette opération permet de

faire réapparaître une partie significative de la quantité de matière non observable initialement.

Cependant, dans le cas d'une épaisseur nominale de 0,2 nm la matière ne réapparaît pas<sup>1</sup>. Cette différence de comportement s'explique par le fait que les défauts créés par le plasma d'argon sont particulièrement énergétiques. Les agrégats ont donc besoin d'atteindre une certaine taille avant de pouvoir surmonter l'énergie de piégeage des défauts. Cette condition est en partie réalisée lorsqu'une épaisseur nominale de 0,4 nm est déposée. Aussi, dans ce cas, voit-on réapparaître seulement une partie de la matière. Dans le cas d'une épaisseur nominale de 0,2 nm déposée, les agrégats sont plus petits et restent globalement piégés.

## • Effet de la température de dépôt



<u>figure 4.37</u>: Contours des distributions en taille obtenues pour 0,2 nm d'or déposé — sur alumine cible non exposée au plasma d'argon à température ambiante, — sur alumine exposée à un plasma d'argon de 35 W pendant 10 s à température ambiante et – à 400°C.

La figure 4.37 trace le contour des distributions en taille obtenues pour 0,2 nm d'or déposé à température ambiante et à 400°C. Les dépôts en température ont pour conséquence de favoriser la diffusion sur la surface en apportant de l'énergie aux agrégats, la taille des agrégats est ainsi augmentée. Or, dans le cas d'échantillons dont la première couche d'alumine a été exposée à un plasma d'argon, la température n'a pas d'influence notable sur la distribution en taille. Cela confirme que les défauts créés par le plasma aient une forte capacité à piéger les agrégats et que ce mécanisme soit largement dominant vis-à-vis de l'effet de l'agitation thermique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les points O et  $\mathbb{O}$  de la figure 4.36 pour  $t_{Au} = 0,2$  nm sont quasiment confondus, la différence de position entre dans la marge d'erreur de 0,05 nm.

# 4.5 Influence des barrières diélectriques sur la variation de capacité

L'influence des paramètres de l'assemblée d'agrégats sur les propriétés capacitives du système a été explorée dans le paragraphe précédent. Nous allons voir maintenant que les barrières diélectriques jouent aussi un rôle clé dans la variation de capacité. La première partie de ce paragraphe concerne l'influence de l'épaisseur des barrières à la fois sur la variation de capacité, sur les pertes du système et sur son fonctionnement en fréquence. Dans une seconde partie nous examinerons l'effet des constantes diélectriques.

## 4.5.1 Influence de l'épaisseur des barrières

D'après le modèle développé (cf. paragraphe 3.2.2), la variation de capacité est proportionnelle au rapport de l'épaisseur de la barrière fine sur celle de la barrière épaisse :

(4.11) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} \propto \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_f} \frac{d_f}{d_e}, \text{ où } d \text{ et } \varepsilon \text{ étant l'épaisseur et la constante diélectrique}$$

de la couche épaisse pour l'indice "e" et fine pour l'indice "f".

Les proportions des barrières fines et épaisses sont choisies de manière à optimiser le facteur de qualité et la fréquence de fonctionnement du système. La barrière épaisse permet de minimiser le courant de fuite. En effet, plus cette barrière est épaisse, plus la probabilité qu'ont les électrons de tunneler à travers est faible. La barrière fine, quant à elle, se doit d'être la plus fine possible de manière à augmenter la probabilité pour un électron de la traverser par effet tunnel et ainsi à augmenter la fréquence de fonctionnement du système.

Appliquons une tension AC à une nano-jonction tunnel contenant un agrégat. Pour que la charge et la décharge successive de l'agrégat puisse se faire au travers de la barrière fine, il faut que la fréquence de la tension AC soit inférieure à une fréquence de coupure  $f_c$  caractéristique du système :

(4.12) 
$$f_c = \frac{1}{RC}$$
, où R est la résistance de la barrière fine et C sa capacité.

C est inversement proportionnelle à l'épaisseur  $d_f$  du diélectrique (dans l'approximation d'un condensateur plan), alors que la résistance en dépend en  $exp(d_f)$  (effet tunnel). En d'autres termes, pour obtenir une fréquence de coupure élevée, il est nécessaire d'avoir un produit RC faible et, par conséquent, une épaisseur de diélectrique faible.

Un adroit compromis sur l'épaisseur des barrières est donc à trouver pour que la variation de capacité soit la plus grande possible, que la fréquence de fonctionnement soit haute et que le courant de fuite soit réduit au minimum. Heureusement, d'autres paramètres tels que la valeur des constantes diélectriques ou la densité d'agrégats pourront pallier au problème des épaisseurs des barrières.

## 4.5.1.2 Effet de l'épaississement de la barrière d'alumine cible

Les résultats d'une étude menée sur des jonctions tunnel à base d'agrégats d'or<sup>1</sup> dont l'épaisseur de la barrière supérieure varie sont présentés ici. Les deux jonctions étudiées ont pour structure :

### jonction 10

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé / Au 0,7 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,5 nm / Co 15 nm / Au 15 nm<sup>2</sup>

### jonction 11

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé / Au 0,7 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 nm / Co 15 nm / Au 15 nm



<u>figure 4.38</u> : Distribution en taille de l'assemblée d'agrégats des jonctions 9 et 10, le diamètre moyen est de 2,5 nm et l'écart type 1,4 nm.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La nature du métal importe peu car des résultats similaires ont été obtenus sur des jonctions à base d'agrégats de cobalt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Le nom et la composition des jonctions sont récapitulés dans l'annexe D.

### • Estimation de l'épaisseur des barrières

L'épaisseur de la barrière d'aluminium oxydé était comprise entre 2,5 nm à 2,8 nm (cf. paragraphe 4.2.2). Bien que l'épaisseur nominale d'alumine cible déposée soit bien contrôlée, il est plus délicat d'établir l'épaisseur de la seconde barrière. En effet, le dépôt d'alumine cible se fait après celui des agrégats. L'alumine va à la fois se déposer au-dessus et combler les espaces entre agrégats, ce phénomène est étudié dans la référence [6]. L'épaisseur d'alumine cible de la jonction 4 est  $d_{réelle}(Al_2O_3) = 3,1 \pm 0,2$  nm, nous avions déduit se résultat de l'observation de la coupe transverse de la figure 4.23 et de l'équation (4.7).

Dans le cas présent l'équation (4.7) et la figure 4.38 ont été utilisées. Dans l'hypothèse où les agrégats obtenus par le dépôt de 0,7 nm d'or sont sphériques, le diamètre obtenu dans le plan de l'assemblée (donné figure 4.38) est le même que celui obtenu perpendiculairement à ce plan.

Dans ces conditions:

 $d_{réel}(Al_2O_3) = 2,7\pm0,7$  nm pour la jonction 10.

 $d_{réel}(Al_2O_3) = 3,2\pm0,7$  nm pour la jonction 11.

• Observation du blocage de Coulomb



<u>figure 4.39</u>: (a) Résistance en fonction de la température à 5 mV et (b) conductance dynamique normalisée à 4°K de  $\blacksquare$  la jonction 10 et O la jonction 11.

La figure 4.39 montre l'évolution de la résistance des deux jonctions avec la température ainsi que leurs conductances dynamiques normalisées à basse température. L'augmentation de la résistance lors du refroidissement est de près de 6500 % pour la jonction 10 et de plus 35 000 % pour la jonction 10. D'autre part, les conductances dynamiques normalisées
présentent des pics à basse tension. Ces résultats indiquent que le transport dans les jonctions 10 et 11 est marqué par la présence du blocage de Coulomb (cf. paragraphe 4.1.2.2).

• Variation de capacité des jonctions 10 et 11



<u>figure 4.40</u> : Variation de capacité à 4°K et 1 kHz  $\blacksquare$  de la jonction 10, et O de la jonction 11.

Les variations de capacités des jonctions 10 et 11 sont représentées sur la figure 4.40. Au maximum de la variation, c'est-à-dire à 1 V, la variation de capacité de la jonction 10 est de  $9 \pm 0.5$  %, tandis que celle de la jonction 11 est  $5.2 \pm 0.5$  %. Le rapport de variations de capacité expérimental est donc de  $1.7\pm0.03$ .

Comme nous l'avons vu, théoriquement, les variations de capacité dépendent des caractéristiques des barrières comme :

(4.13) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} \propto \frac{d_f}{d_e}$$

Le rapport de variations de capacité théorique est de 1,2 en prenant en compte les valeurs moyennes de  $d_{r\acute{e}el}(Al_2O_3)$  déduites plus haut.

Les résultats théoriques et expérimentaux sont proches et tendent à valider le modèle. La différence trouvée pourrait provenir des inhomogénéités dans l'épaisseur de la barrière d'alumine cible.

La figure 4.40 montre également que la variation de capacité ne suit pas le même rythme pour les deux jonctions. La capacité de la jonction 4 augmente jusqu'à près de 900 mV, alors que celle de la jonction 10 semble se stabiliser au-dessus de 750 mV.

Ce comportement a été examiné précédemment. En effet, nous avons montré au paragraphe 3.2 que la croissance de la capacité se fait sur une plage de tension  $\Delta V$  donnée par l'équation :

(4.14) 
$$\Delta V = V_{\text{seuil}}(\mu_{\text{S}}) - V_{\text{seuil}}(\mu_{\text{S}} + 2\sigma_{\text{S}}) = \frac{e}{2} \frac{d_{\text{e}}}{\varepsilon_{\text{e}}} \frac{2\sigma_{\text{S}}}{\mu_{\text{S}}(\mu_{\text{S}} + 2\sigma_{\text{S}})}$$

 $\sigma_s$  et  $\mu_s$  étant l'écart type et la taille moyenne de la distribution en taille des agrégats.

Dans le cas des jonctions 10 et 11, les paramètres de l'équation (4.14) sont les mêmes sauf  $d_e$ . Le rapport des deux épaisseurs est de 1,2 de même que le rapport des deux  $\Delta V$ .

### 4.5.1.3 Impact de l'épaisseur des barrières sur les pertes du système

L'épaisseur de la barrière d'alumine cible influence fortement la variation de capacité. Elle joue également un rôle important dans les pertes,  $tan(\delta)$ , du système. Cette grandeur représente le rapport de la puissance perdue par la capacité sur la puissance réactive idéale. Elle s'exprime en fonction des caractéristiques du système. A 1 kHz, d'après le schéma de la figure 4.12 (approximation parallèle), le facteur de perte s'écrit :

(4.15) 
$$\tan(\delta) = \frac{1}{\omega R_{\rm P} C}$$

Les facteurs de pertes des jonctions 10 et 11 font l'objet de la figure 4.41. On observe que plus l'épaisseur d'alumine cible est importante plus la valeur du coefficient  $tan(\delta)$  est faible. D'autre part,  $tan(\delta)$  augmente avec la tension, cela s'explique par l'augmentation du courant au travers de la jonction. Ce phénomène est d'autant plus important que la barrière d'alumine cible est faible.



figure 4.41: Facteur de pertes à 4°K et 1 kHz de ■ jonction 10 et O la jonction 11.

Comme on le conçoit intuitivement, l'épaisseur des barrières est un paramètre critique pour minimiser les pertes du système. Or, le pont LCR utilisé actuellement pour les mesures de capacité, n'autorise pas la mesure d'impédances supérieure à 3 M $\Omega$ . Pour l'instant, il n'est pas possible de mesurer des jonctions à barrières très épaisses. L'achat de matériel plus performant est envisagé, cela permettrait de mesurer la variation de capacité de jonctions dont l'une des barrières est suffisamment épaisse pour empêcher le courant tunnel.

# 4.5.1.4 Impact de l'épaisseur des barrières sur le fonctionnement en fréquence

La variation de capacité des jonctions 10 et 11 a été mesurée à différentes fréquences dans le but de vérifier que la fréquence de fonctionnement du système est d'autant plus élevée que l'une des deux barrières est fine (cf. début du paragraphe 4.5.1). Les résultats sont présentés figure 4.42.

Dans les deux cas l'amplitude de la variation de capacité diminue avec la fréquence. Pour la jonction 10 la variation passe d'environ 9 % à 1 V et 1 kHz, à 5 % à 1 V et 100 kHz. La diminution est bien plus importante dans le cas de la jonction 11, la variation passe de presque 6 % à 1 V et 1 kHz, à 0,8 % à 1 V et 100 kHz.



<u>figure 4.42</u>: Variation de capacité de (a) la jonction 10 et (b) la jonction 11 à 4°K et à  $\bullet$  1 kHz et à  $\Box$  100 kHz.

La jonction 10, dont la barrière d'alumine cible est la plus fine, fonctionne à plus haute fréquence que la jonction 11. Cela confirme ce que nous avions prédit au début du paragraphe. Cependant, il faudrait faire varier l'épaisseur de la barrière fine et non de la barrière épaisse pour que les conditions du modèle soient remplies. Les moyens d'élaborer de fine couches de diélectrique dont les propriétés isolantes correspondent aux besoins du blocage de Coulomb ne sont pas encore accessibles à l'Unité Mixte de Physique. Nous travaillons actuellement sur des techniques d'oxydations différentes de celle utilisée ici et qui nous permettraient de diviser l'épaisseur de la couche d'aluminium oxydé par deux. Une autre voie consisterait à remplacer la barrière fine par une couche de molécules organiques auto-assemblées.

D'autre part, il apparaît que la fréquence influe sur la sensibilité des jonctions. Ainsi, pour la jonction 10 la croissance de la capacité a lieu entre 0 V et 750 mV à 1 kHz alors qu'elle ne semble pas avoir fini sa croissance à 1 V et 100 kHz. Pour la jonction 11 le phénomène inverse est observé, la croissance a lieu entre 0 V et 1 V à 1 kHz, tandis que la capacité se stabilise au-dessus de 150 mV à 100 kHz. D'après l'équation (4.14), la fréquence ne devrait pas intervenir sur la plage de tension où a lieu la croissance. L'étude de ce point reste à approfondir, une description simple du système ne permet pas de l'expliquer. La fréquence semble sélectionner les agrégats participant à la variation de capacité en fonction de leur taille. Nous ne devrions donc pas considérer la même distribution en taille à toutes les fréquences.

# 4.5.1.5 Impact de l'épaisseur des barrières sur le fonctionnement en température

L'épaisseur des barrières peut avoir un impact sur le fonctionnement en température. Pour qu'un agrégat soit bloqué, il faut que son énergie de charge soit très supérieure à l'énergie thermique (cf. paragraphe 3.1.3, équation (3.24)). Cette condition est d'autant plus difficile à remplir que la température est élevée. Ainsi, (paragraphe 3.3.3) le maximum atteint par la capacité doit diminuer avec la température.

Par ailleurs, l'énergie de charge est liée à l'épaisseur des barrières via la valeur des capacités de part et d'autre des agrégats. Outre la diminution du maximum de capacité, nous avons observé une variation de capacité qui n'est pas due au blocage de Coulomb. La figure 4.43 présente la variation de capacité de la jonction 12 dont la composition est :

#### jonction 12

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Co 1 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,5 nm / Co 15 nm / Au 15 nm



<u>figure 4.43</u> : Variation de capacité de la jonction 12 à 1 kHz et ● 4° K, ● 10°K, ● 25°K, ● 50°K, ● 77°K, ● 100 °K et ● 200°K.

Notons que sur le figure 4.43, la variation de capacité a été normalisée par rapport au minimum et non par rapport à la valeur à 0 V. Ce choix a été fait de manière a mettre en évidence la part de variation due uniquement au blocage de Coulomb de celle due aux agrégats débloqués (basses tensions).

L'expérience montre que la capacité atteint son maximum à 750 mV quelque soit la température. De plus, la valeur de ce maximum diminue avec la température comme nous l'avions prédit. Nous observons également une variation de capacité à basse tension dont l'amplitude augmente avec la température.

Pour une analyse détaillée de l'origine de ce phénomène, le lecteur se reportera à l'annexe A. Il provient de la variation des résistances tunnel avec la tension. Il diminue lorsque l'épaisseur des deux barrières devient très différente.

### 4.5.2 Influence des constantes diélectriques

La première partie du paragraphe 4.5 développe le caractère limitant de l'épaisseur des barrières à une grande amplitude de variation de capacité. L'épaisseur de la barrière épaisse doit être bien plus importante que celle de la barrière fine de manière à limiter les pertes et augmenter la fréquence d'utilisation. Démontrons à présent qu'il est possible de pallier à cet effet en choisissant judicieusement des matériaux à faible ou forte constante diélectrique. La variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats dépend des propriétés des barrières comme :

(4.16) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} \propto \frac{d_f}{d_e} \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_f}, d_e \text{ et } d_f \text{ étant les épaisseurs des barrières épaisse et}$$

fine.  $\varepsilon_e$  et  $\varepsilon f$  leur constante diélectrique.

Autrement dit, le choix des matériaux isolants doit se faire de telle manière que le rapport de  $\varepsilon_e$  sur  $\varepsilon_f$  soit le plus important possible.

Afin de démontrer l'effet de la constante diélectrique sur la variation de capacité, nous avons cherché à remplacer le matériau de l'une des deux barrières (alumine cible ou aluminium oxydé) par un autre, de constante diélectrique différente. Nous nous sommes intéressés à deux d'entre eux : le SrTiO<sub>3</sub> dont la constante diélectrique (332 à température ambiante et à 1 kHz [77] [85]) est très supérieure à celle de l'alumine cible ou de l'aluminium oxydé (~9 cf. paragraphe 1.1) et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dont la constante diélectrique est d'environ 4,2 à température ambiante et à 1 kHz [77].

### 4.5.2.2 Barrière de SrTiO3

A l'Unité Mixte de Physique, un grand savoir-faire a été développé sur la croissance, par pulvérisation cathodique, d'oxydes d'aluminium. Cependant, la croissance par cette technique d'autres isolant combinant les propriétés recherchées (constante diélectrique différente de celle des oxydes d'aluminium et bonne conduction par effet tunnel) n'est pas encore accessible. Un autre groupe du laboratoire, dirigé par J. P. Contour, étudie la croissance d'oxydes par ablation laser, et notamment celle du SrTiO<sub>3</sub>. Les jonctions LaSrMnO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub> / LaSrMnO<sub>3</sub> ont montré d'excellentes propriétés de transport [86]. Nous nous sommes donc, naturellement intéressés à ce matériau.

Une multicouche Co / Al 1,5 nm oxydé / Au 0,4 nm a été élaboré par pulvérisation cathodique dans la géométrie croix. Immédiatement après, l'échantillon a été introduit dans le bâti d'ablation laser, pour y déposer, à température ambiante, une couche de SrTiO<sub>3</sub>. Enfin, l'échantillon à été réintroduit dans le bâtit de pulvérisation pour y déposer les électrodes supérieures : Co 15 nm / Au 15 nm.

Malheureusement le SrTiO<sub>3</sub> ainsi déposé est amorphe ce qui affecte ses propriétés de conduction. Les résultats obtenus avec ces jonctions ont été très médiocres. Un autre essai a été fait, cette fois-ci le SrTiO<sub>3</sub> était déposé sur un substrat de LaSrMnO<sub>3</sub> cristallin dans le bâti d'ablation laser, de manière à obtenir une barrière cristalline dont les propriétés de transport sont connues. Le dépôt des agrégats et des couches supérieures ont été faites ensuite dans le

bâti de pulvérisation. Là encore l'échantillon a donné de piètres résultats, puisque nous n'avons même pas observé de blocage de Coulomb. Il est possible que, sur cette surface cristalline, les agrégats se soient formés par nucléation au pied des marches [87] formant ainsi de très gros agrégats débloqués même à basse température.

Cette voie n'ayant fait l'objet que de quelques essais, il conviendrait de l'approfondir.

### 4.5.2.3 Barrière de Si3N4

Le nitrure de silicium est un autre candidat intéressant, sa constante diélectrique étant la moitié de celle des barrières d'alumine cible et de l'aluminium oxydé. Or, le laboratoire ne sait produire que des couches épaisses de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. C'est pourquoi nous avons collaboré avec D. Babonneau du LMP à Poitiers [88]. Son équipe est, en effet, spécialisée dans l'élaboration et la caractérisation de films minces nanostructurés.

### • Elaboration et caractérisation des échantillons

L'élaboration des échantillons s'est déroulée en partie au laboratoire par pulvérisation cathodique et en partie à Poitiers par pulvérisation ionique. Le dépôt du  $Si_3N_4$  se fait par pulvérisation d'une cible stœchiométrique à 200°C. Etant donné la distance séparant les deux laboratoires, les agrégats ont systématiquement été préparés et enterrés à Poitiers, cela pour éviter une évolution non contrôlée de l'assemblée.

### • Caractéristiques des couches minces de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> :

Pour valider les qualités isolantes du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nous avons élaboré un échantillon :

### MoNi 5 nm / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 1 nm

Une cartographie de la résistance de la couche mince de nitrure menée au résiscope<sup>1</sup>, nous a convaincus de son homogénéité en termes de transport électrique. Nous nous sommes basés sur ces données pour élaborer les échantillons avec agrégats. Cependant, d'autres tests seront nécessaires pour montrer que le transport dans ce matériau se fait par effet tunnel.

D'après les mesures d'ellipsométrie menées à Poitiers sur des couches de  $Si_3N_4$ , la constante diélectrique de l'isolant est de 5.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pour une description détaillée de cette technique, le lecteur pourra se reporter à la référence [89]

### • Propriétés structurales

Grâce aux études menées à Poitiers, les agrégats d'argent ont été choisit pour l'assemblée d'agrégats : leur distribution en taille est similaire à celles disponibles à l'Unité Mixte de Physique. La caractérisation structurale s'est déroulée en deux étapes : un échantillon a presque entièrement été élaboré à Poitiers, pour la réalisation et l'observation, à Orsay, d'une coupe transverse. La figure 4.44 montre que l'épaisseur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesurée au-dessus des agrégats est de 7 nm alors que l'épaisseur nominale déposée est de 9 nm. Grâce à une calibration D. Babonneau avait pu prévoir cette différence II faudra en tenir compte lors de l'interprétation des résultats de transport.



<u>figure 4.44</u>: Coupe transverse d'un échantillon MoNi 5 nm / Si3N4 1 nm / Ag 1 nm / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 9 nm // Co 30 nm. (le symbol "//" signifie que l'échantillon a été remis à l'air avant le dépôt, à l'Unité Mixte de Physique, du cobalt)

Dans le but de connaître la densité et la distribution en taille des agrégats, une vue plane a été réalisée : une grille de microscopie a été recouverte de 3 nm d'alumine cible à Orsay. D. Babonneau y a, par la suite, déposé 1 nm d'argent recouvert de 5 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le résultat de l'observation de cette grille est présenté figure 4.45. On observe une grande similitude avec la distribution en taille d'une assemblée d'agrégats obtenus par dépôt de 1 nm de cobalt dans une matrice d'alumine cible. La densité, par contre, est assez différente :  $\Gamma = 2,4 \ 10^{16} \ agrégats/m^2$  pour l'assemblée d'agrégats de cobalt, et,  $\Gamma = 1,2 \ 10^{16} \ agrégats/m^2$  pour celle d'argent.



<u>figure 4.45</u>: Distributions en taille d'assemblée d'agrégats déposés sur alumine cible. Les agrégats de cobalt ont été recouverts d'une seconde couche d'alumine cible, tandis que les agrégats d'argents ont été enfouis sous du nitrure de silicium.

### • Variation de capacité d'une jonction à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La variation de capacité de deux échantillons est comparée. Le premier a déjà été présenté au paragraphe 4.3, c'est une jonction croix de structure :

#### jonction 4

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Co 1 nm / Al $_2O_3$  4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm

Le second a été fait en partie à Poitiers, les agrégats d'argents et du nitrure de silicium ont été déposés simultanément sur la grille de microscopie dont les résultats viennent d'être présentés.

#### jonction 13

```
Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) // Ag 1 nm / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 5 nm // Co 15 nm / Au 15 nm<sup>1</sup>
```

Le symbole "//" indique que l'échantillon a été remis à l'air entre les deux dépôts; la partie en gras a été déposée à Poitiers tandis que le reste de l'échantillon a été réalisé à Orsay. Le bâti de pulvérisation ionique à Poitiers ne disposant pas de masque pour élaborer des jonctions croix, l'échantillon a dû être lithographié. La jonction dont nous présentons les résultats a une surface de 6144  $\mu$ m<sup>2</sup>. Notons également que le dépôt de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été fait par D. Babonneau de telle manière que l'épaisseur de la barrière au-dessus des agrégats soit de 3 nm

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le nom et la composition des jonctions sont récapitulés dans l'annexe D.

soit la même épaisseur que celle de la barrière d'alumine cible au-dessus des agrégats de la jonction 4 (cf. paragraphe 4.3.2).



figure 4.46 : Variation de capacité de  $\bullet$  la jonction 4 et  $\times$  la jonction 13, à 1 kHz et 4°K.

La figure 4.46 présente les variations de capacités de la jonction 4 et de la jonction 13. Le rapport des maxima de ces deux variations est de 3,6.

Le modèle prédit que la variation de capacité est telle que :

(4.17) 
$$\frac{\Delta C}{C_0} \propto \Gamma \frac{d_f}{d_e} \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_f}, \ \Gamma \text{ est la densité d'agrégats, } d_i \text{ et } \varepsilon_i \ (i \in e, f)$$

l'épaisseur et la constante diélectrique de la barrière i.

La constante diélectrique de l'aluminium oxydé est de 11,2 (cf. paragraphe 4.2.2), en choisissant une constante diélectrique de 5 pour le nitrure de silicium, l'équation (4.17) donne pour la jonction 13 :

(4.18) 
$$\frac{\Delta C}{C_0}\Big|_{\text{jonction2}} \propto 1, 2.10^{16} \frac{2.6}{3} \frac{5}{11, 2} = 4, 6.10^{15}$$

La constante diélectrique de l'alumine cible est de 9,4 (cf. paragraphe 4.2.2) et l'équation (4.17) donne pour la jonction 4 :

(4.19) 
$$\frac{\Delta C}{C_0}\Big|_{\text{jonction1}} \propto 2, 4.10^{16} \frac{2,6}{3,1} \frac{9,4}{11,2} = 1, 7.10^{16}$$

Le rapport des deux variations de capacités théoriques est de 3,6, valeur identique au résultat expérimental.

Le rapport des épaisseurs des barrières est le même dans la jonction 4 et dans la jonction 13, ce paramètre n'influence donc pas le comportement capacitif de l'une ou l'autre des jonctions. Si la variation de capacité était uniquement due à la différence de densité d'agrégats dans les deux assemblées, nous obtiendrions une variation de capacité de la jonction 4 double de celle de la jonction 13, comme cela a été démontré au paragraphe 4.4.2.

En conclusion, l'influence de la constante diélectrique des barrières est bien celle prédite par le modèle. Nous espérons pouvoir bientôt utiliser le SrTiO<sub>3</sub> comme barrière épaisse, la variation de capacité devrait alors être considérablement accrue. tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006



## **Chapitre 5 Conclusion et perspectives**

## 5.1 Conclusions

L'objet de ma recherche a été l'étude du transport électronique dans une jonction tunnel dans laquelle une assemblée 2D d'agrégats métalliques nanométriques a été insérée. L'étude des propriétés capacitives d'un tel système a été notre principale voie d'investigation. La problématique de cette étude se décompose en deux parties. La première est théorique, la seconde expérimentale.

Nous avons d'abord développé un modèle permettant de décrire la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats. Nous avons alors pu mettre en avant les propriétés déterminantes dans la variation de capacité de nos systèmes. Ainsi, une forte augmentation de

capacité sera produite par une jonction dont les barrières isolantes ont une forte différence d'épaisseur et de constante diélectrique. L'une des barrières doit être fine avec une constante diélectrique faible, tandis que l'autre doit être épaisse avec une constante diélectrique élevée. L'augmentation de capacité est également conditionnée par l'assemblée d'agrégats. Cette dernière doit être dense, et sa distribution en taille doit être aussi étroite que possible. Elle doit être centrée autour des petites tailles (< 2 nm) d'agrégats de manière à observer une variation de capacité à température ordinaire.

Dans la seconde partie de notre recherche, nous avons montré que les résultats expérimentaux sont conformes au comportement prédit par le modèle. Nous avons établi que le blocage de Coulomb est à l'origine de la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats.

Par la suite, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence des paramètres des jonctions sur leur variation de capacité. Nous avons commencé par utiliser la pulvérisation cathodique, technique qui permet de faire des assemblées d'agrégats d'or ou de cobalt de distributions en taille diverses. Cette approche a été étudiée en profondeur par J. Carrey dans sa thèse [5]. Nous avons adapté cette technique pour produire des agrégats de plus petite taille grâce à l'introduction d'un plasma d'argon pour traiter la surface avant le dépôt des agrégats. Au paragraphe 4.4.3, il est montré que la dispersion est plus faible de même que la taille moyenne. Ce résultat nous a permis de mettre en évidence le blocage de Coulomb au-dessus de 250°K.

Pour aller plus loin, une voie prometteuse serait de synthétiser par voie chimique des nanoparticules de diamètre inférieur à 2 nm qui nous permettrait de dépasser la température ambiante. L'équipe de B. Chaudret au LCC dispose de cette technique.

Par ailleurs, en collaboration avec le laboratoire ITODYS (G. Viau), nous avons réalisé des structures avec des assemblées de nanoparticules de ruthénium réalisées par voie chimique. L'intérêt de cette technique réside dans le fait que l'on découple, au moment du dépôt, la densité d'agrégats et la taille de ceux-ci, deux paramètres qui sont intimement liés dans la technique de pulvérisation cathodique.

Ces deux collaborations nous ont montré qu'il y avait un grand intérêt pour nos études à se rapprocher du monde des chimistes. Compte tenu des premiers résultats, elles se développeront fortement dans l'avenir.

Au cours de notre travail, nous avons aussi étudié expérimentalement des systèmes où les barrières ont des constantes diélectriques très différentes. En particulier, grâce à l'apport du

LMP (D. Babonneau), il a été possible de réaliser des échantillons avec du nitrure de silicium. Ainsi, nous avons pu élaborer des structures complexes où l'assemblée d'agrégats est insérée entre une barrière de nitrure de silicium ( $\epsilon \sim 5$ ) et une autre d'oxyde d'aluminium ( $\epsilon \sim 10$ ). Les résultats obtenus sont tout à fait conformes au modèle théorique développé au chapitre 3. Ils permettent d'envisager des structures dissymétriques intéressantes pour la réalisation de capacités variables.

En jouant sur l'épaisseur des barrières nous avons trouvé qu'une trop grande dissymétrie tend à réduire la variation de capacité. L'apport de constantes diélectriques différentes permet de contourner ce problème tout en gardant des épaisseurs équivalentes.

Parmi les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous avons observé une forte dépendance de la variation de capacité des jonctions tunnel à base d'agrégats à la fréquence de mesure. En effet, on observe un déplacement en tension de la variation de capacité, ce qui donne l'impression que les agrégats de grande taille disparaissent. A l'heure actuelle, cet effet n'est pas véritablement compris. En tout état de cause, il ne peut pas être décrit par le modèle que nous avons présenté. Pour aller plus loin, il nous semblerait nécessaire de mesurer la réponse impulsionnelle de ces structures pour en étudier les mécanismes de charge et de décharge. Incontestablement, l'utilisation de ces structures comme composant électronique nécessitera une compréhension profonde de ces mécanismes. Sur le plan de la physique, il est possible qu'il faille faire intervenir des couplages complexes entre les agrégats.

## 5.2 Perspectives

L'étude de la variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats a pour perspective directe l'élaboration de capacités variables (cf. annexe B) commandées en tension [90]. Ces dispositifs sont des composants clés des oscillateurs. Ces derniers constituent des circuits essentiels de systèmes électroniques tels que radio, modems, radars, etc. D'une façon assez générale, ces circuits actifs peuvent se décrire schématiquement à l'aide d'un amplificateur avec une boucle de contre-réaction de type circuit "LC". Beaucoup d'applications requièrent de pouvoir parcourir une plage de fréquences. Dans ce cas, une capacité variable est placée en parallèle avec le circuit bouchon. L'utilisateur peut alors modifier de manière continue la fréquence de l'oscillateur en jouant sur la tension appliquée à la capacité variable.

La classe la plus connue de capacités variables est appelée varicap ou varactor, ce sont des diodes semi-conductrices (PN, Schottky...) polarisées en inverse. Leurs inconvénients sont connus, ce sont en particulier la tension d'utilisation élevée qui les rend incompatible avec l'électronique moderne dont les tensions dépassent rarement 3 V. D'autre part, leur facteur de qualité est intrinsèquement faible car déterminé par le courant de recombinaison dans la diode semi-conductrice. Ce dernier inconvénient est critique pour toutes les applications professionnelles car il introduit un bruit de phase (directement lié à la faiblesse du facteur de qualité) important et qui de plus, est dépendant de la tension appliquée au composant.

L'obtention d'oscillateurs à très faible bruit de phase est un axe de recherche pour les systèmes professionnels qui perdure depuis de nombreuses années sans qu'il y ait de solution émergeante. Utiliser les jonctions tunnel à base d'agrégats comme capacité variable pourrait être une alternative originale aux concepts actuels (cf. annexe B). Le courant de fuite pourrait être considérablement réduit en augmentant la taille de la barrière épaisse. Les résultats expérimentaux obtenus sur les jonctions tunnel à base d'agrégats montrent qu'il est possible d'atteindre une croissance de la capacité atteignant 46 % / V. Ces performances sont d'ores et déjà comparables à celles des composants existant sur le marché, à cela près que ces résultats ont été obtenus à 1 kHz et à 4°K. Les simulations faites à partir du modèle, laissent espérer que des jonctions optimisées pourraient donner encore de meilleurs résultats à température élevée et à haute fréquence.

Dans cette perspective, nous cherchons actuellement à utiliser le titanate de strontium ( $\varepsilon \sim 332$ ) comme diélectrique épais. Nous essayons également d'affiner la barrière fine. Nous avons récemment réussi à obtenir des couches d'oxyde d'aluminium de 0,9 nm d'épaisseur, cependant elles ne sont pas homogènes sur de grandes surfaces. Une autre possibilité serait de remplacer la barrière fine par une couche moléculaire auto-assemblée (SAM). La constante diélectrique de ces dernières étant très faible, les SAM sont de bonnes candidates à l'optimisation des jonctions tunnel à base d'agrégats

Il est également nécessaire d'envisager le comportement des jonctions tunnel à base d'agrégats dans les circuits auxquels elles seront destinées (par exemple un oscillateur rf). Pour ce faire, il faudra tout d'abord décrire correctement la capacité variable et donc porter une attention particulière au comportement non linéaire du dispositif. Puis nous simulerons l'insertion d'une telle capacité variable dans un oscillateur rf. Les jonctions tunnel à base d'agrégats ont été le point de départ d'une toute autre problématique. L'étude de l'injection électronique a été le prétexte à l'étude de l'injection de spin dans les mêmes systèmes. Nous nous sommes plus précisément intéressés au cas des agrégats non magnétiques. Les faibles effets magnétiques observés sur de larges assemblées d'agrégats d'or, nous ont conduits à engager une recherche sur les effets magnéto-Coulomb dans le cadre d'une thèse de doctorat actuellement poursuivie par A. Bernand-Mantel.

La problématique développée concerne notamment l'étude du temps de vie du spin dans des systèmes non magnétiques de taille réduite dans les trois dimensions. La perspective, à long terme, étant d'utiliser des agrégats nanométriques comme support de qubits.

Les résultats préliminaires sont décrits dans l'annexe C. Grâce à une technique de nanocontact [90], nous avons mesuré des effets de type magnéto-Coulomb dans un agrégat d'or unique. La position de l'escalier de Coulomb dépend de l'orientation magnétique des électrodes (parallèle ou anti-parallèle). Or, ce déplacement est directement relié au temps de vie du spin dans l'agrégat qui selon nos résultats est de 800 ps. Ce résultat est à comparer aux quelques centaines de femtosecondes obtenues pour le matériau massif. Si ce résultat est encourageant pour la perspective d'applications à l'informatique quantique, le temps de vie de spin doit encore être allongé. Pour cela, il faudrait réduire la taille des agrégats et choisir un matériau où le couplage spin-orbite est plus faible que dans l'or. Nous poursuivons actuellement une étude sur des agrégats de cuivre et d'aluminium.



## Annexe A : Variation de capacité due aux agrégats débloqués dans des systèmes à barrières équivalentes

La variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats est due au blocage de Coulomb. Ce phénomène n'autorise la charge des agrégats que de manière séquentielle (cf. paragraphe 3.1). En oscillant autour d'une tension seuil, il est possible de contrôler la charge dans la jonction et par conséquent sa capacité. La tension appliquée aux jonctions est la somme d'une tension AC d'amplitude et de fréquence constantes, qui permet d'osciller autour d'une tension seuil, et d'une tension DC. Cette dernière permet de balayer les tensions seuils des agrégats de différentes tailles. Dans certains cas, température trop élevée et barrières isolantes trop semblables, les agrégats ne sont plus dans le régime du blocage de Coulomb. Cette annexe montre comment ces agrégats participent à la variation de capacité.

## A.1 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus en température sur les jonctions 12 et 4 (étudiées respectivement aux paragraphes 4.3.2 et 4.5.1.5) sont présentés ici:

jonction 12 Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Co 1 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,5 nm / Co 15 nm / Au 15 nm<sup>1</sup> jonction 4

Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm)/ Co 1 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm

La figure A.1a, représente un zoom de la figure 4.43 du paragraphe 4.5.1.5, c'est-à-dire la variation de capacité de la jonction 12 à basse tension à différentes températures. Nous nous intéressons, en effet dans ce paragraphe, au phénomène de variation de capacité à basse tension. On constate que lorsque la température augmente, un premier pic de capacité apparaît

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le nom et la composition des jonctions sont récapitulés dans l'annexe D.

aux faibles tensions et augmente avec la température. Par ailleurs, lorsque l'épaisseur de la barrière épaisse augmente, la variation de capacité observée à faible tension est annulée sur 140 mV (figure A.1b).



<u>figure A.1</u> : Variation de capacité (a) de la jonction 12 à 1 kHz et ● 4° K, ● 25°K, ● 50°K et ● 100°K. (b) Variation de capacité à 1 kHz et 200°K de ■ la jonction 12 et ● la jonction 4.

Nous présentons ici un modèle qui explique le comportement à basse tension et haute température à partir de la variation de résistance des barrières tunnel.

## A.2 Expression analytique

Considérons un agrégat métallique noyé dans une nanojonction tunnel telle que la plus large barrière isolante ne soient pas assez épaisses pour empêcher le courant tunnel.



figure A.2: Agrégat noyé dans une jonction tunnel et schéma électrique équivalent.

Avant que la première tension seuil de Coulomb n'ait été atteinte, le courant ne peut pas s'établir dans la jonction. Le système est alors modélisé par deux condensateurs en série,  $C_e$ , pour la barrière épaisse, et  $C_f$ , pour la barrière fine. Dans le cas d'agrégats hors du régime de blocage de Coulomb, le courant s'établi dans les deux jonctions, si bien que les barrières sont alors modélisées par des résistances et non des condensateurs. Les équations de la charge totale de la jonction sont formulées au paragraphe 3.2.1, en ne considérant que la nature capacitive des barrières. Ici, leur nature résistive est prise en compte. En supposant que  $R_eC_e > R_fC_f$  la charge totale s'écrit :

(A.1) 
$$Q_{TOT} = Q_e = C_e V_e = \frac{R_e C_e}{R_e + R_f} V$$

La capacité différentielle s'obtient en dérivant cette expression par rapport à V :

(A.2) 
$$C_{d} = \frac{dQ_{TOT}}{dV} = \frac{R_{e}C_{e}}{R_{e}+R_{f}} + VC_{e}\frac{d}{dV}\left(\frac{R_{e}}{R_{e}+R_{f}}\right)$$

Les résistances ne sont pas ohmiques mais tunnel, elles varient donc avec la tension appliquée. C'est pourquoi, leur dérivée est non nulle.

La variation de capacité s'écrit :

(A.3) 
$$\frac{\Delta C}{C_{d}(0)} = \frac{C_{d}(V) - C_{d}(0)}{C_{d}(0)} = \frac{R_{e} + R_{f}}{R_{e}} V \frac{d}{dV} \left(\frac{R_{e}}{R_{e} + R_{f}}\right)$$

## A.3 Techniques de calcul numérique

La variation de capacité d'une jonction tunnel à base d'agrégats, en tenant compte des agrégats débloqués est simulée au paragraphe A.4. Les contributions capacitives de deux jonctions à base d'agrégats sont additionnées : dans la première les agrégats sont bloqués tandis que dans la seconde ils ne le sont pas. La surface de ces jonctions est la somme des surfaces des agrégats qu'elles contiennent. Dans un second temps, la variation de capacité totale est calculée.

Le calcul de la variation de capacité due aux agrégats débloqués nécessite de connaître les valeurs des résistances tunnel aux tensions désirées. Pour cela, la formule de Brinkman [92] a

été utilisée car elle donne la variation de la conductance d'une barrière tunnel asymétrique dans le cadre de l'approximation WKB. Dans la limite des faibles tensions, la conductance de la barrière s'écrit :

(A.4) 
$$G(V) = \frac{dI}{dV} = G(0) \left[ 1 - \left( \frac{A_0 \Delta \overline{\Phi}}{16 \overline{\Phi}^{3/2}} \right) eV + \left( \frac{9A_0^2}{128 \overline{\Phi}} \right) (eV)^2 \right]$$

Avec :  $\Phi$  la hauteur moyenne de la barrière de potentiel et  $\Delta \Phi$  son asymétrie à tension nulle, exprimée en eV.

(A.5) 
$$A_0 = \frac{4d\sqrt{2m}}{3\hbar}$$
, où d est l'épaisseur de la barrière en angström et m

la masse de l'électron.

(A.6) 
$$G(0) = \frac{3.16 \times 10^{10} \sqrt{\Phi}}{d} e^{-1.025 d \sqrt{\Phi}}$$

Nous avons ensuite écrit un programme itératif qui, à partir d'une valeur de V donnée, converge vers les valeurs de  $V_f$  et  $V_e$ . Il ne reste plus, ensuite, qu'à appliquer la formule de Brinkman aux deux barrières<sup>1</sup>.

## A.4 Simulations

L'approximation de Brinkman n'est valable qu'à basse tension, c'est exactement la zone de tension qui nous intéresse dans ce paragraphe.

Considérons une jonction dont les deux barrières sont en alumine et d'épaisseur proche. L'assemblée d'agrégats est celle décrite au paragraphe 4.3, obtenue par le dépôt de 1 nm de cobalt sur aluminium oxydé. La simulation de la figure A.3 est faite à température ambiante. Ces conditions ont été choisies de manière à minimiser la différence entre énergie thermique et énergie de charge des agrégats.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La formule de Brinkman n'est valable qu'aux faibles tensions, c'est pourquoi les simulations sont faites seulement jusqu'à 50 mV.

La figure A.3a compare la variation de capacité due au seul blocage de Coulomb à celle où l'influence des agrégats débloqués est prise en compte. Nous remarquons que la simulation faite à partir du seul modèle du paragraphe 3.2 (en tiret sur la figure A.2) ne permet pas de prédire la variation de capacité observée à faible tension sur la figure A.1a. En revanche, lorsque la contribution due à la variation de résistance des barrières tunnel est prise en compte, une variation de capacité apparaît.

La figure A.3b montre que le comportement en température est lui aussi prédit, puisque l'effet à basse tension tend à s'annuler lorsque la température diminue.



<u>figure A.3</u>: Variation de capacité d'une jonction  $Al_2O_3$  2,5 nm / Co 1 nm /  $Al_2O_3$  3 nm à T = 295°K. (a) — la contribution des agrégats débloqués a été prise en compte, -- seul la variation de capacité due au blocage de Coulomb a été tracée. (b) pour la même structure variation de capacité avec la contribution des agrégats débloqués) — 295°K, -- 200 °K, ..... 100 °K et --- 50°K

## Annexe B : Les capacités variables

Un condensateur, ou capacité, est un composant électronique dont l'intérêt est d'accumuler des charges sur ses électrodes. On définit la capacité (C) d'un système comme le rapport de sa charge (Q) à la tension qui lui est appliquée (V) :

(B.1) 
$$C = \frac{Q}{V}$$

Dans le cas d'un condensateur plan, où deux électrodes planes de surface S sont séparées par un isolant de constante diélectrique  $\varepsilon$  et d'épaisseur d, la capacité peut s'écrire :

(B.2) 
$$C = \frac{\varepsilon S}{d}$$

Parmi les nombreuses utilisations des capacités, certaines, comme la synthèse de fréquence, nécessitent de pouvoir faire varier la valeur de C. Pour cela, et comme le suggère l'équation (B.2), plusieurs stratégies sont possibles : faire varier la surface des électrodes, l'épaisseur ou la constante diélectrique de l'isolant.

C'est en 1901, alors que la radiocommunication fait ses débuts, que le docteur Adolf Koepsel travaillant chez Siemens & Halske, invente le condensateur variable à air (figure B.1) [93]. Ce dispositif, est alors composé de lames en demi-lune qui s'emboîtent sans se toucher, l'air servant d'isolant. Le stator est fixé entre deux plaques d'ébonites alors que le rotor tourne, permettant ainsi de faire varier la surface des électrodes et par conséquent la capacité du dispositif.



figure B.1: Condensateur variable à air.

Bien qu'encore utilisés aujourd'hui dans la communauté des radio-amateurs, ces condensateurs présentent l'inconvénient d'être volumineux. De plus, ils ne peuvent varier qu'avec une intervention mécanique. Depuis les années 1950 et l'avènement des semiconducteurs dans l'électronique, une autre voie a été trouvée. En effet, il est possible de modifier la capacité d'une diode en choisissant la tension qui lui est appliquée. C'est ce que nous allons voir dans la suite.

Considérons une jonction pn abrupte. Soit  $N_d$  et  $N_a$  la densité de donneurs et d'accepteurs respectivement du côté p et du côté n. Soit  $x_n$  et  $x_p$  les largeurs algébriques des zones de charges d'espace. Soit  $V_p$  et  $V_n$  la valeur du potentiel respectivement côté p et côté n (cf. figure B.2).

Les équations de bases d'un tel système sont :

- (B.3)  $W = |x_p| + |x_n|$ , la largeur de la zone de charge d'espace :
- (B.4)  $-N_a x_p = N_d x_n$ , l'électroneutralité

(B.5) 
$$V_n - V_p = \frac{e}{2\epsilon} (N_d x_n^2 + N_a x_p^2)$$
, la différence de potentiel où  $\epsilon$  est la

constante diélectrique du matériau.



figure B.2: (a) Jonction pn abrupte, (b) zone de charge d'espace, (c) répartition du potentiel.

Considérons le cas d'une jonction très asymétrique avec, par exemple,  $N_a \gg N_d$  (ce qui est similaire au cas d'une jonction métal / semi conducteur dite jonction Schottky), Dans ce cas, d'après l'équation (B.4),  $|x_p| \ll |x_n|$ , et par conséquent, la largeur de la zone de charge s'écrit :  $W = |x_p| + |x_n| \approx |x_n|$ 

Si la jonction est polarisée en inverse par une tension V < 0, d'après l'équation (B.5), on a :

(B.6) 
$$V_n - V_p = V_d - V \approx \frac{eN_d}{2\epsilon} x_n^2$$

On en déduit la valeur de  $x_n$  :

(B.7) 
$$x_n = \sqrt{\frac{e\varepsilon}{2N_d}(V_d - V)}$$

Une variation dV de la tension appliquée entraîne une variation  $dx_n$  de la largeur de la zone de charge d'espace dans la région de type n, et donc une variation dQ de la charge développée dans cette région. Finalement, on obtient :

(B.8) 
$$dQ = \frac{\varepsilon S}{x_n} dV$$
, où S est la surface de la jonction.

Grâce à l'équation (B.1), on déduit la valeur de la capacité différentielle :

(B.9) 
$$C = S_{\sqrt{\frac{\epsilon e N_d}{2(V_d - V)}}}$$

L'équation (B.9) montre que la capacité d'une jonction pn varie avec la tension de polarisation à condition que  $V_d$  - V > 0. Autrement dit, la tension de polarisation doit atteindre une certaine valeur avant que l'on puisse mesurer une variation de capacité.

Les capacités variables basées sur les semi-conducteurs, appelés varactors ou varicaps sont souvent des diodes Schottky, des composants plus compliqués permettent d'amélioré les performances de celles-ci. On peut citer, par exemple, les high barrier varactors (HBV) proposées en 1989 par E. L. Kollberg [94]. Un semi-conducteur à grand gap et non dopé (la barrière) est pris en sandwich entre deux semi-conducteurs à faible gap peu dopé n. L'avantage des HBV est que la structure des différentes couches est facilement modifiable, davantage d'applications sont alors envisageables. Part ailleurs, l'existence d'une barrière non dopée empêche la circulation du courant à travers la jonction et réduit dans le même temps le courant de fuite.

Les varactors utilisés dans les systèmes électroniques grands publiques (radio, TV, modem, radars, etc) sont toujours à base de semi-conducteurs. Les diodes dites abruptes, dont la variation de capacité se fait entre 0,5 V et 60 V, ont peu à peu fait place aux modèles dit hyper-abruptes, puis aux modèles super-hyper-abruptes ! Aujourd'hui, chaque fabricant utilise sa propre terminologie. Typiquement, les varicaps ont une sensibilité<sup>1</sup> à 1MHz, de 25 % / V à 30 % / V, la capacité atteignant son maximum sur environ 25 V. Le facteur de qualité, quant à lui, varie de 200 à 300, à 50 MHz. Le développement de l'électronique portative créé le besoin d'économiser l'énergie pour une plus grande longévité des batteries. Il est donc nécessaire de concevoir des varactors dont la variation de capacité se fait sur une très faible gamme de tension (dans l'idéal pas plus de 3 V). On trouve dans le commerce, des diodes, dont les sensibilités sont supérieures à 50 % / V sur 10V, ou même de 100 % / V sur 6V. Cependant, les spécifications de ces composants ne précisent pas en général leur facteur de qualité...

Etant donnée l'omniprésence massive des semi-conducteurs dans l'électronique moderne, les voies d'amélioration des capacités variables font l'objet de nombreux travaux de recherche. Cependant, d'autres concepts voient le jour. Citons, les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) dans lesquelles de nombreuses entreprises investissent [95] [96] [97]. Sur la figure B.3, on voit deux varactors MEMS qui illustrent les deux principales géométries explorées.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La sensibilité est définie, ici, comme la variation de capacité par volt.

D'une part deux peignes métalliques (les électrodes) sont emboîtés l'un dans l'autre, la distance entre les électrodes étant maîtrisée, la capacité du système l'est aussi. Le système présenté sur la figure B.3 a présente une variation de capacité de 275 % entre 6 V et 12 V. D'autre part, un condensateur plan de taille micrométrique est réalisé. En réalité, l'électrode supérieure est un bras surélevé par rapport à l'électrode inférieure (cf. figure B.3b). L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes induit des charges opposées sur ces dernières. La force Coulombienne ainsi créée tend à attirer les électrodes l'une vers l'autre. Mais une force de rappel, liée à l'élasticité de l'électrode supérieure tend à séparer les deux électrodes. La tension appliquée permet donc de contrôler la distance entre les électrodes et, par conséquent, la capacité du système. Dans ce type de géométrie on peut atteindre une variation de capacité de 30 % sur 12 V. Les capacités variables construites dans cette géométrie sont limitées par un effet *pull-down* : au-delà d'une certaine tension, la force électrostatique l'emporte sur la force de rappel et l'électrode supérieure s'effondre sur l'électrode inférieure.



<u>figure B.3</u>: Varactors MEMs, (a) en géométrie peigne, d'après [98] et (b) en géométrie "condensateur plan", d'après [99].

Une autre voie est actuellement explorée et concerne les matériaux ferroélectriques. La constante diélectrique de ces matériaux varie avec le champ électrique appliqué. L'idée est donc de remplacer l'isolant d'un condensateur conventionnel par l'un de ces matériaux. Contrairement aux stratégies envisagées jusqu'ici, c'est la constante diélectrique et non la distance entre électrodes qui produit la variation de capacité. Des couches minces de (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> ont donné près de 24 % de variation de capacité à 500 MHz [100].

tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006

## Annexe C : Injection de spins dans un agrégat unique

Au-delà du blocage de Coulomb traditionnel dont nous avons étudié les effets dans la présente thèse, des travaux théoriques ([7], [8], [101] et [102]) prédisent des effets spectaculaires de transfert électronique dans un agrégat dépendant de l'orientation magnétique des électrodes. Ces effets, dits magnéto-Coulomb, sont liés à la combinaison de l'accumulation de charges (blocage de Coulomb), de l'accumulation de spins et du spectre discret des énergies électroniques dans une nanoparticule métallique. Les échantillons élaborés pour l'étude de la capacité d'assemblées d'agrégats insérées dans une jonction tunnel, nous ont donné l'occasion d'observer des phénomènes de type magnéto-Coulomb. Ces résultats nous ont encouragés à développer un nouveau thème de recherche dans la perspective de développer une méthode nouvelle de détermination directe du temps de vie du spin dans une nanoparticule unique.

De nombreuses équipes de recherche s'intéressent à la physique du spin dans des structures fortement réduites sur trois dimensions. Parmi les plus célèbres ont peut citer les groupes de C. Marcus à Harvard [103], Tarucha à Tokyo [104] ou L. Kouwenhoven à Delft [105] qui travaillent sur des systèmes semi-conducteurs, et D. Ralph à Cornell [106] ou M. Tinkham à Harvard [107] qui travaillent sur des systèmes métalliques. Cependant, très peu d'équipes maîtrisent une technologie leur permettant de venir contacter une nanoparticule isolée, et seul D. Ralph a pu étudier jusqu'à présent l'injection de spins dans une nanoparticule non magnétique depuis une électrode ferromagnétique. Au sein de l'Unité Mixte de Physique, nous avons développé une technique de nanocontact. Appliquée à des jonctions tunnel magnétiques à base d'agrégats cette méthode nous a permis d'observer des effets de type magnéto-Coulomb.

## C.1 Prise de contact sur un agrégat unique

Nous avons récemment montré la reproductibilité du nanocontact à l'aide d'une technologie de nanoindentation par AFM à pointe conductrice (CT-AFM) [90]. L'idée est d'indenter une couche isolante reposant sur une couche conductrice grâce à la pointe conductrice d'un AFM. L'avancement de cette nano-gravure est suivi en temps réel grâce à la mesure de la résistance entre la couche conductrice et la pointe AFM (cf. figure C.1).



<u>figure C.1</u>: (a) Schéma de principe de la nano-indentation contrôlée en résistance. (b) Courbes log(R) et déflexion de la pointe AFM en fonction du déplacement verticale du cristal piézoélectrique ( $\Delta z$ ) lors de l'indentation de 15 nm de résine sur une surface d'or. (c) Après dépôt de la contrélectrode, schéma du nanocontact.

Nous présentons figure C.1b les courbes log(R) et déflexion de la pointe AFM en fonction du déplacement vertical du cristal piézoélectrique lors de l'indentation de 15 nm de résine sur une surface d'or. On distingue clairement trois zones. Dans la première, la pointe n'est pas encore entrée en contact avec la surface de la résine, la déflexion est nulle et la résistance saturée. Dans la seconde zone, la pointe s'enfonce dans la résine, la déflexion augmente (la saturation de la déflexion n'est due qu'à l'électronique de l'AFM) et la résistance reste saturée car la résine est isolante. Finalement, dans la troisième zone, la pointe débouche sur l'or et la résistance s'effondre pour atteindre la résistance série de la pointe ~ $10^4 \Omega$ . Après l'étape de nano-indentation, la prise de contact s'effectue en déposant une contreélectrode au-dessus de l'isolant. Cette technique de nano-indentation permet d'obtenir, de manière reproductible, des contacts de l'ordre de 10 nm de diamètres sur diverses structures conductrices et donc en particulier, sur des structures contenant des nanoparticules insérées dans une matrice isolante.

## C.2 Résultats préliminaires d'effets magnéto-Coulomb et de mesure de temps de vie de spin dans une nanoparticule d'or

Nous avons élaboré par pulvérisation cathodique la structure suivante :

Co 15 nm / Al 0,6 nm oxydé (0,9 nm) / Au 0,2 nm / Al 0,6 nm oxydé (0,9nm)

Grâce à la technique de nano-contact dont il est question au paragraphe précédent, nous avons pu effectuer une mesure aux bornes d'un agrégat unique. Un tel résultat exige pour la surface de contact une section inférieure à 10 nm.



<u>figure C.2</u> : (a) Vue plane (100 nm de côté) et (b) distribution en taille d'une assemblée d'agrégats obtenue par le dépôt de 0,2 nm d'or sur alumine cible.

Sur un tel échantillon, nous avons pu mesurer un escalier de Coulomb, ce qui montre qu'un unique agrégat a été contacté (cf. paragraphe 3.1). En outre, nous avons obtenu les touts premiers résultats d'injection de spin depuis des électrodes ferromagnétiques dans une nanoparticule non magnétique. Nous avons, ainsi, pu observer un décalage des pics de conductance en fonction des orientations relatives des aimantations des électrodes ferromagnétiques (figure C.3).



<u>figure C.3</u> : (a) Schéma de la jonction mesurée. (b) Courbe I(V) (échelle de droite) et conductance dynamique normalisée (échelle de gauche) pour des configurations d'aimantations parallèles (noir) et anti-parallèles (rouge). Le décalage du pic correspond à l'accumulation de spin sur la nanoparticule d'or et est directement relié au temps de vie du spin sur celle-ci.

Par une analyse en termes d'accumulation de spin, nous avons directement pu relier le décalage dans les pics de conductances au temps de vie du spin dans un agrégat d'or de 2,5 nm de diamètre : 800 ps [108]. Ce résultat est à comparer aux quelques 100 fs obtenues pour l'or massif. L'augmentation de vie du spin pourrait être attribuée à la quantification des niveaux d'énergie dans une nanoparticule. Ce résultat est très prometteur dans la perspective de qubits basés sur des états de spin.

tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006

jonction 1	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.2
jonction 2	Co 15 nm / Al $_2O_3$ 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.2
jonction 3	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Al $_2\mathrm{O}_3$ 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.3.1
jonction 4	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Co 1 nm / Al $_2O_3$ 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphes 4.3.2, 4.5.2.3 et A4
jonction 5	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) // [Ru] = 0,33 mM // Al2O3 4 nm / Co 15nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.4.2.3
jonction 6	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) // [Ru] = 2,5 mM // Al2O3 4 nm / Co 15 nm . 15 nm	Paragraphe 4.4.2.3
jonction 7	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Plasma Ar 35 W 10 s /Co 15 nm / Au 15 nm	
jonction 8	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Plasma Ar 35 W 10 s / Au 0,2 nm / Al $_20_3$ 4 nm / Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.4.3.4
jonction 9	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Au 0,2 nm / Al203 3 nm / NiFe 15 nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.4.3.4
jonction 10	Co 15 mm / Al 1,5 mm oxydé / Au 0,7 mm / Al $_2O_3$ 4,5 mm / Co 15 mm / Au 15 mm	Paragraphes 4.5.1.2
jonction 11	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé / Au 0,7 nm / Al $_2O_3$ 5 nm / Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.5.1.2
jonction 12	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) / Co 1 nm / Al $_2O_3$ 3,5 nm / Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphes 4.5.1.5 et A4
jonction 13	Co 15 nm / Al 1,5 nm oxydé (2,6 nm) // Ag 1 nm / Si $_3N_4$ 5 nm // Co 15 nm / Au 15 nm	Paragraphe 4.5.2.3

## Annexe D : Jonctions utilisées


## Références :

- [1] http://www.trt.thalesgroup.com/ump-cnrs-thales/umr137.html
- [2] D. Babonneau, A. Naudon, F. Petroff et A. Vaurès, Thin Solid Fims, vol. 319, p. 81 (1998).
- [3] J. Carrey, J.-L. Maurice, P. Jensen et A. Vaurès, Appl. Phys. Lett., vol. 76, p. 2892 (2000).
- [4] F. Fettar, J.-L. Maurice, F. Petroff, L.F. Schelp, A. Vaurès et A. Fert, Thin Solid Fims, vol. 319, p. 120 (1998).
- [5] Julian Carrey, thèse de doctorat de l'Université d'Orsay, Paris XI, "Croissance granulaire d'or et de cobalt sur alumine amorphe : caractérisation et simulations de Monte-Carlo" (2001).
- [6] Farid Fettar, thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot, Paris VII, " De la magnétorésistance géante dans les multicouches CoFe/Ag à la magnétorésistance tunnel des jonctions Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co " (1998)
- [7] J.Barnas et A. Fert, EuroPhys. Lett., vol. 44, p. 85 (1998).
- [8] J.Barnas et A. Fert, Phys. Rev. Lett., vol. 80, p. 1058 (1998).
- [9] R. Desmicht, G. Faini, V. Cros, S. F. Lee, A. Fert, F. Petroff et A. Vaures, Appl. Phys. Lett., vol. 72, p. 386 (1998).
- [10] D. K. Ferry et S. M. Goodnick, "Transport in Nanostructures", Cambridge University Press, p. 226 à 262 (1999).
- [11] H. Grabert et M. H Devoret, "Single Charge Tunneling Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures" volume Series B : Physics vol. 294 de NATO ASI series, Plenum Press (1992).
- [12] K. K. Likharev, IBM J. Res. Dev., vol. 32(1), p. 144-158 (1988).

- [13] P. Seneor, N. Lidgi, J. Carrey, H. Jaffres, F. Nguyen Van Dau, A. Friederich et A. Fert, Europhys. Lett., vol. 65, p. 699 (2004).
- [14] C. T. Campbell, Surf. Sci. Rep., 27, p 1 (1997).
- [15] W. Ostwald, Z. Phys. Chem., vol. 34, p. 495, (1900)
- [16] A. J. Donohoe et J. L. Robins, J. Cryst. Growth, vol. 17, p. 70 (1972).
- [17] F. Dumestre, thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, "Synthèse par voie organométallique de nanoparticules magnétiques de forme contrôlée" (2003).
- [18] S. Sun, C. B. Murray, J. Appl. Phys., vol. 85, p. 4325 (1999).
- [19] R. Choukroun, D. de Caro, S. Matéo, C. amiens, B. chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, New. J. Chem., p. 1295 (1996).
- [20] H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu, Langmuir, vol. 12, p. 909 (1996).
- [21] B. chaudret, C. R. Physique 6, p.117 (2005).
- [22] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, Chem. Rev., vol. 104, p. 3893 (2004).
- [23] M. Faraday, Phil. Transaction Royal Society, vol. 147, p. 145 (1857).
- [24] N. Toshima, T. Yonezawa, New. J. Chem., p.1179 (1998).
- [25] A. Henglein, J. phys. Chem. B, vol. 104, p.2201 (2000).
- [26] D. L. Leslie-Pelecky, X. Q. Zhang, R. D. Rieke, J. Appl. Phys., vol. 79, p. 5312 (1996).
- [27] Y. Sun, Y. Xia, Science, vol. 298, p. 2176 (2003).
- [28] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M. J. Casanove, P. Lecante, J. S. Bradley, Chem. Mater., vol. 8, p. 1978 (1996).
- [29] Y. Lin, R. G. Finke, J. Am. Chem. Soc., vol. 116, p. 8335 (1994).

- [30] X. M. Lin, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, Langmuir, vol. 14, p. 7140 (1998).
- [31] Y. Xia, P. Yang, Adv. Mater., vol. 15, p. 351 (2003).
- [32] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mater., vol. 15, p. 353 (2003).
- [33] J. Zhang, Z. L. Wang, J. Liu, S. Chen, G. Y. Liu, "Self-Assembled Nanostructures", Kluwer Academic / Plenum Publishers, Ottawa (2003).
- [34] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, W. M. Gelbart, Phys. Rev. Lett., vol. 75, p. 3466 (1995).
- [35] K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Fromen, M. J. Casanove, B. Chaudret, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 42, p. 1945 (2003).
- [36] Luc Favre, thèse de l'Université Claude-Bernard, Lyon 1, "Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes Co<sub>x</sub>Pt<sub>x-1</sub> et CoAg. Effet de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé." (2004).
- [37] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont et F. La Rizza, Eur. Phys. J. D, vol. 24, p. 287 (2003).
- [38] K. Sattler, J. Mülbach et E. Recknagel, Phys. Rev. Lett., vol 45, p. 821 (1980).
- [39] R. E. Palmer, S. Pratontep et H.-G. Boyen, Nature Mat., vol2, p. 443 (2003).
- [40] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers et S. K. Buratto, J. Chem. Phys., vol 28, p. 081102 (2005).
- [41] J. Gierak, D. Mailly, P. Hawkes, R. Jede, R. Bruchhaus, L. Bardotti, B. Prevel, P. Mélinon, R. Hyndman, J. P. Jamet, J. Ferré, A. Mougin, C. Chappert, V. Mathet, P. Warin, J. Chapman, App. Phys. A. vol 80 n°1, p187 (2004).
- [42] K. K. Likharev, Proc. IEEE, vol. 87, p. 606 (1999).
- [43] Y. Takahashi, Y. Onon, A. A. Fujiwara et H. Inokawa, J. Phys. : Condens. Matter vol. 14, p. R995 (2002).

- [44] M. A. Kastner, Review of Modern Physics, vol. 64, p. 849 (1992).
- [45] Y. Nakamura, C. Chen et J.-S. Tsai, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 35, p. L1465 (1996).
- [46] A. Pépin, C. Vieu, M. Mejias, Y. Jin, F. Carcenac, J. Gierak, C. David, L. Couraud, H. Launois, A. S. Cordan, Y. Leroy et A. Goltzené, App. Phys. Lett vol. 74, p. 3047 (1999).
- [47] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé et K. Chan, Appl. Phys. Lett. vol. 68, p. 1377 (1996).
- [48] R. Ohba, N. Sugiyama, K. Uchida, J. Koga et A. Toriumi, IEEE Trans. on Electron Devices, vol. 49, p. 1392 (2002).
- [49] D. Deleruyelle, J. Cluzel, B. De Salvo, D. Fraboulet, D. Mariolle, N. Buffet et S. Deleonibus, Solid-State Electronics vol. 47, p. 1641 (2003).
- [50] N. Mostovech et B. Vodar, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, vol. 230, p. 934 (1950).
- [51] C. J. Gorter, Physica vol. 17, p.777 (1951).
- [52] G. Darmois, J. Phys. Radium, vol.17, p. 211 (1956).
- [53] C. A. Neugebauer et M. B. Webb, J. Appl. Phys., vol. 33, p. 74 (1962)
- [54] I. Giaever et H. R. Zeller, Phys. Rev. Lett., vol. 20, p. 1504 (1968).
- [55] A. N. Omelyanchuk, I. O. Kulik et R. I. Shekhter, JETP, vol. 25 (10), p. 437 (1977).
- [56] D. V. Averin et K. K. Likharev, Proceedings of the Third International Conference on Superconducting Quantum Devices (SQUID), Berlin, eds. H. -D. Halbohm and H. Lubbig, p. 197 (1985).
- [57] D. V. Averin et K. K. Likharev, J. Low Temp. Phys., vol. 62, p. 345 (1986)
- [58] L. S. Kuz'min and K. K. Likharev, JEPT Lett., vol. 45, p. 495 (1987).
- [59] J. B. Barner et S. T. Ruggiero, Phys. Rev. Lett., vol. 59, p. 807 (1987).

- [60] P. J. M. van Bentum R. T. M. Smokers, et H. van Kempen, Phys. Rev. Lett., vol. 63, p. 801 (1988).
- [61] R. Wilkins, E. Ben-Jacob et R. C. Jacklevic, Phys. Rev. Lett., vol. 63, p. 801 (1989).
- [62] Johann Sée, thèse de doctorat de l'Université d'Orsay, Paris XI, "Théorie du blocage de Coulomb appliquée aux structures semi-conductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium" (2003).
- [63] A. E. Hanna et M. Tinkham, Phys. Rev. B, vol. 44, p. 5919 (1991).
- [64] Joachim Nassar, thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, "Magnétorésistance tunnel de jonction à base de métaux de transition et oxydes ferromagnétiques" (1999).
- [65] Pierre Seneor, thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, "Jonctions tunnel à base d'oxydes magnétiques demi métalliques" (2000).
- [66] J. Nassar, M. Hehn, A. Vaurès, F. Petroff et A. Fert, App. Phys. Lett, vol. 73, p 698 (1998).
- [67] E. Bauer, Z. Kristallogr., vol. 110, p372 (1958).
- [68] G. Rodary, thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot, Paris VII, "Transport tunnel dépendant du spin dans les doubles jonctions tunnel magnétiques" (2004).
- [69] François Montaigne, thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot, Paris VII, "Effet tunnel dépendant du spin : Des simples aux doubles jonctions" (1999).
- [70] C. Colliex, "La microscopie électronique", éditions puf collection "Que sais-je ?" (1998)
- [71] www.optimas.com
- [72] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry et J. M. D. Coey, Science, vol. 282, p. 86 (1998).
- [73] J. Y. T Wei, N.-C. Yeh, R. P. Vasquez et A. Gupta, J. App. Phys., vol. 83, p7366 (1998).

- [74] L. Dillner, W. Strupinski, S. Hollung, C. Mann, J. Strake, M. Beardsley et E. Kollberg, IEEE electron device letter, vol. 21, p. 206 (2000).
- [75] J.-H. Koh et A. Grishin, App. Phys. Lett., vol. 79, p. 2234 (2001).
- [76] Z. Xiao, W. Peng, R. F. Wolffenbuttel et K. R. Farmer, Solide-State Sensor, Proceedings of the Actuator and Microsystems Workshop, p. 346 (2002).
- [77] K. F. Young et H. P. R. Frederikse, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 2, p. 313 (1973).
- [78] http://www.surfacenet.de/produkt/aluminium\_oxide.htm
- [79] M. Jullière, Phys Lett. A, vol. 54 p. 225 (1975).
- [80] G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent et F. Fiévet, Chem. Mater., vol. 15, p. 486, (2003).
- [81] Nassira Chakroune, thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot, Paris VII, "Synthèse par réduction en milieu polyol de particules métalliques de cobalt et de ruthénium : contrôle morphologique et caractérisation physico-chimiques" (2004).
- [82] http://www.lcc-toulouse.fr
- [83] C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, R. Mazel et C. Roucau, J. Am. Chem. Soc., vol. 115, p. 11638 (1993).
- [84] J. Carrey, J.-L. Maurice, F. Petroff et A. Vaurès, Phys. Rev. Lett., vol. 86, p. 4600 (2001)
- [85] K. Bouzehouane, P. Woudall, B. Marcillac, A. N. Khodan, D. Crété, E. Jacquet, J. C. Mage et J. P. Contour, Appl. Phys. Lett., vol. 80, p. 109 (2002).
- [86] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J. -P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître et A. Fert, Appl. Phys. Lett., vol. 82, p. 233 (2003).
- [87] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer et S. rousset, Europhys. Lett., vol. 58, p. 730 (2002).
- [88] http://lmp.sp2mi.univ-poitiers.fr

- [89] O. Schneegans, thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI / Supélec :"Développement d'une technique d'imagerie de résistance électrique locale par AFM à pointe conductrice" (1998).
- [90] A. Friederich, F. Nguyen Van Dau, A. Fert et H. Jaffrès, brevet français n°00 14884 (2000).
- [91] K. Bouzhouane, S. Fusil, M. Bibes, J. Carrey, T. Blon, M. Le Dû, P. Seneor, V. Cros et L. Villa, Nano. Lett. vol. 3(11), p. 1599 (2003).
- [92] W. F. Brinkman, R. C. Dynes et J. M. Rowell, J. App. Phys., vol. 41(5), p. 1915 (1970).
- [93] H. Lilen, "Une brève histoire de l'électronique", Vuibert (2003)
- [94] E. L. Kollberg et A. Rydberg, Electronics Letters, vol 25 p. 1696 (1989). Brevet n°8903921-8, "Quantum-barrier-diode for parametrical multiplication and other parametrical effects".
- [95] Q. Ma, P. Cheng, V. Rao (Intel Corporation), Brevet américain n°6593672, "MEMsswitched stepped variable capacitor and method of making same" (2003).
- [96] N. Nakayama (Sony), Brevet américain n° 6885537, "Capacitor apparatus of the capacity variable type" (2005).
- [97] C. L. Chua, E. Peeters, K. F. Van Schuylenbergh, D. L. Smith (Xerox Corporation), Brevet américain n°6922327, "Photolithographically-patterned variable capacitor structures and method of making" (2005).
- [98] A. Oz, V. K. Saraf, D. Ramachandran, G. K. Fedder et T. Mukherjee, Proceedings of SRC Techcon (2003).
- [99] Jean-Christophe Orliange, thèse de doctorat de l'Université de Limoge, "Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pure et dopé : propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF", (2003).
- [100] A. Tombak, J. P. Maria, F. Ayguavives, Z. Jin, G. T. Satuf, A. I. Kingon and A. Motazawi, IEEE Microwaves and wireless components letter, vol 12 n°1, p. 3(2002).

- [101] S. Takashi et S. Maekawa, Phys. Rev. Lett., vol. 80, p. 1758 (1998).
- [102] J. Martinek, J. Barnas, A. Fert, S. Maekawa et G. Schön, J. App. Phys., vol. 93, p. 8265 (2003).
- [103] http://marcuslab.harvard.edu
- [104] http://www.meso.t.u-tokyo.ac.jp/e
- [105] http://vortex.tn.tudelft.nl
- [106] http://people.ccmr.cornell.edu/~ralph
- [107] http://tinkham.physics.harvard.edu
- [108] A. Bernand-Mantel, N. Lidgi, P. Seneor, L. Calvet, M. Munoz, V. Cros, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Vaurès, F. Petroff et A. Fert, en préparation.

tel-00011925, version 1 - 12 Mar 2006

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés de transport électronique d'une assemblée bidimensionnelle de nanoparticules métalliques dispersées dans une jonction tunnel. Lorsqu'une faible différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes de la jonction, le courant tunnel est bloqué tant qu'une tension seuil n'a pas été atteinte. Cela est dû au phénomène de blocage de Coulomb. Il est ainsi possible de contrôler, grâce à la tension, le nombre de charges présentes sur l'assemblée de nanoparticules. L'étude de la variation de capacité qui en découle a été notre principal outil d'investigation. Un modèle a été développé qui décrit le comportement capacitif de ces systèmes à base d'agrégats. Dans la partie expérimentale, l'influence des paramètres de la jonction sur la variation de capacité a été étudiée. L'obtention d'une grande variation de capacité passe par l'élaboration de systèmes aux barrières très dissymétriques du point de vue de leur épaisseur comme de leur constante diélectrique. En outre, l'assemblée d'agrégats doit être dense et centrée sur les petites tailles. L'application des jonctions tunnel à base d'agrégats comme composant électronique est également abordée.

## Abstract

We are exploring the electronic transport properties of an assembly of metallic nanoparticles embedded in a tunnel junction. The clusters are small enough to be in the Coulomb blockade regime: as long as the voltage applied to the junction is below a threshold, electrons cannot tunnel from one electrode to the other. Thus, varying the voltage directly influences the charge in the tunnel junction. In other words, the voltage may control the capacitance of the structure. A model was derived which described the capacitive behaviour of these systems. In the experimental part the influence of the junction with highly dissymmetric dielectrics from both points of view, their thicknesses as well as their dielectric constants. The cluster assembly has to be dense, slightly size dispersed and with very small clusters in order to increase the working temperature. As an outlook, we have studied the possibility of using those systems in electronic devices.