

DANY LACHANCE-QUIRION

ÉTUDE PAR TRANSPORT ÉLECTRIQUE DE POINTS QUANTIQUES COLLOIDAUX

Mémoire présenté
à la Faculté des études supérieures et postdoctorales de l'Université Laval
dans le cadre du programme de maîtrise en physique
pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

Faculté des sciences et de génie
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2012

©Dany Lachance-Quirion, 2012

Résumé

Les points quantiques colloïdaux (cQD) sont des nanocristaux semiconducteurs permettant, d'un point de vue fondamental, l'étude des effets du confinement quantique. L'étude de ces effets dans les cQD se fait généralement par spectroscopie optique. Les quasi-particules alors étudiées sont des excitons, chacun composé d'une paire électron-trou en interaction. Il est alors *a priori* impossible de sonder optiquement les niveaux énergétiques des électrons et des trous séparément. La spectroscopie par transport électrique permet d'accéder aux niveaux d'énergie des quasi-particules uniques. De plus, comparativement à la spectroscopie par effet tunnel, il est possible de contrôler la charge du cQD par blocage de Coulomb. Ceci ouvre la porte à des études sur l'effet de charges excédentaires sur les propriétés optiques de cQD par la combinaison de la spectroscopie optique et celle par transport. La spectroscopie par transport électrique d'un cQD peut être réalisée à l'aide d'un transistor à un électron composé d'un cQD unique [1].

Dans ce but, des échantillons possédant la structure à trois terminaux d'un transistor sont fabriqués sur des substrats de silicium sur lesquels une couche d'oxyde de silicium est présente. La source et le drain sont séparés d'une distance nanométrique, nommée nanogap, par gravure à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions de gallium. Une grille locale, permettant le contrôle électrostatique du cQD, est située à environ 100 nm du nanogap, où le cQD est connecté. Les fuites de courant entre les terminaux des dispositifs sans cQD sont de l'ordre de 100 G Ω , ce qui est suffisant pour permettre l'étude des cQD par transport électrique. Des mesures de transport à deux terminaux sont effectuées à température de la pièce après l'incorporation de cQD de CdSe et de CdSe/CdS à coquille épaisse d'environ 4.2 nm et 12.7 nm de diamètre respectivement. Les tensions de seuil à partir desquelles le courant circule dans le dispositif correspondent approximativement à celles prédites par un modèle de confinement quantique fini. De plus, les mesures de transport révèlent la présence de bruit télégraphique montrant de deux à trois paliers de courant avec des variations relatives aussi grandes que $\pm 20\%$ par rapport à la valeur moyenne du courant. Le bruit télégraphique en transport et le phénomène de clignotement observé en photoluminescence ont potentiellement comme origine commune la présence de charges capturées dans des états de pièges à la surface des cQD.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier ma directrice, professeure Claudine Allen, de m'avoir permis d'effectuer ces recherches au sein de son groupe. Je tiens aussi à la remercier de m'avoir donné la chance d'être un élément important dans l'établissement de son laboratoire sur la physique des points quantiques colloïdaux. J'aimerais aussi remercier mon co-directeur, professeur Michel Pioro-Ladrière de l'Université de Sherbrooke, pour avoir rendu possible ce projet par ces conseils judicieux sur les expériences en transport électrique. J'aimerais aussi remercier les professeurs Émile Knystautas et Alexandre Blais, de l'Université de Sherbrooke, pour avoir acceptés d'examiner ce travail.

J'aimerais remercier Vincent Veilleux, avec qui j'ai travaillé extensivement durant mes premières années au sein du groupe. Cette collaboration a été très enrichissante, à défaut d'avoir été productive. Je remercie aussi Samuel Tremblay et Vincent Michaud-Belleau, qui ont travaillé directement sur ce projet dans le cadre de stages d'étés. Je tiens à remercier spécialement Sébastien Lamarre et Marc-Antoine Langevin pour la synthèse des points quantiques colloïdaux utilisée dans cette étude. Je remercie Daniel Gingras pour les gravures par FIB et Patrick Larochelle pour son aide technique indispensable.

J'aimerais remercier ma copine, Camille, d'avoir été présente pour moi tout au long de ma maîtrise. Sans elle, le cheminement aurait été beaucoup plus difficile. Et finalement, merci à toute ma famille, spécialement mes parents et mes deux grandes soeurs, pour leur support.

À mon défunt grand-père Paul Lachance.

*"I, at any rate, am convinced that He
does not throw dice"
Albert Einstein*

Table des matières

Résumé	ii
Remerciements	iii
Table des matières	v
Table des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Introduction	1
1 Spectroscopie par transport électrique	4
1.1 Transistor à un électron	4
1.2 Blocage de Coulomb	5
1.2.1 Considérations électrostatiques	6
1.2.2 Conditions nécessaires à l'observation du blocage de Coulomb	7
1.3 Transport en régime linéaire	9
1.3.1 Énergie de l'île	9
1.3.2 Régime linéaire	10
1.3.3 Forme analytique des résonances	12
1.4 Transport en régime non linéaire	14
1.4.1 Diamants de Coulomb	14
1.4.2 Spectroscopie des niveaux excités	17
1.4.3 Forme analytique pour le système à deux niveaux	19
2 Points quantiques colloïdaux	21
2.1 Nanocristaux de semiconducteurs	21
2.1.1 Confinement quantique	21
2.1.2 Points quantiques de semiconducteurs II-VI	25
2.2 Propriétés optiques	27
2.2.1 Absorption	27
2.2.2 Photoluminescence	29

2.3	Modèle de confinement fini	32
2.3.1	Modèle théorique	32
2.3.2	Résolution numérique et cas limites	35
2.3.3	Système coeur-coquille CdSe/CdS	38
3	Aspects expérimentaux	40
3.1	Microstructures	40
3.1.1	Design	40
3.1.2	Substrat	42
3.1.3	Photolithographie	42
3.1.4	Connexion au substrat	43
3.2	Gravure des terminaux par FIB	45
3.2.1	Schéma de gravure	45
3.2.2	Nanogaps	47
3.3	Connexion de points quantiques colloïdaux	49
3.3.1	Fonctionnalisation	49
3.3.2	Incorporation de points quantiques	51
3.4	Montages expérimentaux	55
3.4.1	Support à échantillon	55
3.4.2	Connexion électrique des dispositifs	55
3.4.3	Instrumentation	57
3.4.4	Cryostat à flux continu	58
4	Mesures de transport électrique	61
4.1	Caractérisation des fuites de courant	61
4.1.1	Contacts Pt/p-Si	62
4.1.2	Fuites terminaux/substrat	63
4.2	Caractérisation électrique des nanogaps	66
4.2.1	Fuites totales	66
4.2.2	Fuites directes	68
4.3	Mesures à deux terminaux	70
4.4	Spectroscopie par effet tunnel	74
4.5	Bruit télégraphique	81
	Conclusion	85
	Bibliographie	89
A	Quasi-particules et masses effectives	100
B	Caractérisations préliminaires	102
B.1	Épaisseur et uniformité des couches minces	102

B.2 Analyse élémentaire des couches minces	103
B.3 Implantation d'ions de gallium	105
C Diviseur de tension et filtre RC	107
D Barrières de Schottky	109
Abréviations et symboles	111

Table des figures

1	Image HRTEM et en fluorescence de cQD.	2
1.1	Circuits électriques d'une jonction tunnel et d'un SET.	5
1.2	Schéma d'un SET composé d'un cQD.	5
1.3	Contrôle de la charge de l'île par blocage de Coulomb.	7
1.4	Effet de la température et de la conductance des jonctions tunnel.	8
1.5	Schéma des niveaux d'énergie d'une île.	9
1.6	Structure énergétique du SET en régime linéaire.	11
1.7	Conductance en régime linéaire en régime quantique.	13
1.8	Structure des niveaux d'énergie du SET en régime non linéaire.	16
1.9	Schéma de diamants de Coulomb.	16
1.10	Structure énergétique du SET en présence du premier niveau excité.	18
1.11	Schéma de diamants de Coulomb en présence du premier niveau excité.	18
1.12	Courant pour le système à deux niveaux.	19
1.13	Courant et conductance différentielle pour le système à deux niveaux.	20
2.1	Niveaux d'énergie des électrons et des trous pour un confinement infini.	23
2.2	Énergie du premier niveau excitonique pour un confinement infini.	25
2.3	Image TEM et distribution de taille de cQD de CdSe/CdS.	26
2.4	Spectre d'absorption d'un ensemble de cQD de CdSe et de CdSe/CdS.	28
2.5	Spectre d'absorption et de PL des cQD de CdSe et de CdSe/CdS.	30
2.6	Clignotement de la photoluminescence.	31
2.7	Clignotement et diffusion spectrale de la photoluminescence.	32
2.8	Structure du potentiel de confinement considérée dans le modèle.	33
2.9	Comparaison de NumcQDs2 avec des résultats analytiques et publiés.	36
2.10	Comparaison de NumcQDs2 avec la courbe d'étalonnage de Yu.	36
2.11	Comparaison du spectre calculé par NumcQDs2 et selon Harrison.	37
2.12	Premier niveau excitonique pour les cQD de CdSe et de CdSe/CdS.	38
3.1	Identification et emplacement des terminaux pour les microstructures.	41
3.2	Dépôt, exposition et développement de la photorésine.	43
3.3	Dépôt métallique et solubilisation de la photorésine.	43
3.4	Connexion du substrat de <i>p</i> -Si à l'or par un dépôt de platine.	44

3.5	Images SEM d'un dispositif après chaque étape de gravure.	46
3.6	Image SEM d'un dispositif endommagé lors du processus de gravure. .	47
3.7	Image SEM d'un dispositif sans cQD.	48
3.8	Image SEM à angle rasant d'un nanogap.	49
3.9	Schéma d'une molécule d'acide oléique, d'oleylamine et d'hexanedithiol.	50
3.10	Image SEM d'une monocouche de cQD CdSe/CdS sur un échantillon. .	52
3.11	Image SEM d'un dispositif après l'incorporation par immersion de cQD.	53
3.12	Images SEM des deux nanogaps avec des cQD.	54
3.13	Support à échantillon pour la connexion des dispositifs dans le cryostat.	56
3.14	Monture pour fixer le support et masque permettant de localiser le dépôt.	56
3.15	Connexion électrique des échantillons.	57
3.16	Montage expérimental utilisé lors des caractérisations et des mesures. .	57
3.17	Courbe IV d'une résistance commerciale de résistance nominale de 10 G Ω .	59
3.18	Cryostat à flux continu.	60
4.1	Circuit électrique et courbe IV de deux barrières de Schottky en série. .	63
4.2	Traces temporelles pour la mesure des fuites de courant.	64
4.3	Traces temporelles de la mesure d'une fuite courant importante.	65
4.4	Schéma des différents chemins de conduction possibles dans un dispositif.	67
4.5	Courbes IV de la fuite totale de quatorze nanogaps différents.	67
4.6	Courbes IV de la fuite totale de sept nanogaps différents.	68
4.7	Courbe IV du courant de fuite total I_{S14D}^T d'un nanogap.	69
4.8	Image SEM d'un dispositif fabriqué sur un substrat de quartz.	69
4.9	Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS.	71
4.10	Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS.	72
4.11	Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS.	72
4.12	Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS.	73
4.13	Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe.	73
4.14	Structure énergétique d'un cQD de CdSe/CdS connecté.	75
4.15	Structure énergétique d'un cQD de CdSe connecté.	75
4.16	Spectres de confinement des quasiparticules pour les cQD de CdSe/CdS.	77
4.17	Spectres de confinement des quasiparticules pour les cQD de CdSe. . .	77
4.18	Courbe IV corrigée d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS.	78
4.19	Courbe IV corrigée d'un ou plusieurs cQD de CdSe.	79
4.20	Écart-type des cent mesures de courant des mesures de transport. . . .	81
4.21	Traces temporelles du courant des mesures de transport.	82
4.22	Courbe IV et traces temporelles du courant d'une mesure de référence.	83
B.1	Image SEM d'une coupe transversale des couches d'un échantillon. . . .	103
B.2	Principe de fonctionnement de l'EDS et exemple d'un spectre.	104
B.3	Images EDS d'une raie du silicium, de l'oxygène et de l'or.	105

B.4	Image EDS de la raie L du gallium.	106
C.1	Montage expérimental avec les DT et les filtres RC.	108
D.1	Courbe IV de deux barrières de Schottky en série.	110
D.2	Courbes IV de deux barrières de Schottky sous illumination.	110

Liste des tableaux

2.1	Paramètres pour le CdSe et le CdS.	25
3.1	Rôle de chacun des terminaux de connexion.	41
3.2	Propriétés des gauffres de silicium.	42
3.3	Paramètres pour les gravures des terminaux par FIB.	45
4.1	Énergie des états confinés pour les cQD de CdSe/CdS et de CdSe	78
4.2	Comparaison des calculs avec certaines valeurs de référence.	80

Introduction

Richard Feynman proposa en 1982 de construire un ordinateur utilisant la nature quantique de ses composants afin de simuler les phénomènes quantiques [2]. En effet, un ordinateur classique est incroyablement inefficace pour simuler des phénomènes physiques quantiques [3]. De plus, les ordinateurs classiques ne peuvent résoudre efficacement certains problèmes en apparence simples. Pour certains de ces problèmes, le temps de calcul explose de façon exponentielle avec la taille de celui-ci, ce qui rend quasi-impossible, par exemple, la factorisation de grands nombres en ses nombres premiers. La sécurité sur internet est aujourd'hui principalement basée sur cette difficulté [4].

Dans les ordinateurs classiques, l'information est encodée dans des bits, prenant les valeurs de 0 ou de 1. Les ordinateurs quantiques utilisent quant à eux la superposition des états d'un système physique à deux niveaux, résultant en une superposition arbitraire de 0 et de 1. On nomme ces systèmes des bits quantiques, ou qubits [3, 5]. Bien que la différence entre les bits et les qubits semble mineure, certains algorithmes basés sur cette superposition de 0 et de 1 permettent la résolution de problèmes particuliers exponentiellement plus rapidement qu'avec l'algorithme classique le plus rapide connu à ce jour. De ces algorithmes, l'algorithme de Shor [6] permet en théorie de factoriser en nombres premiers les nombres aujourd'hui utilisés dans bien des systèmes de sécurité.

Des différents candidats de qubits à l'état solide, les électrons confinés dans des boîtes quantiques sont des plus intéressants [7, 8]. Le qubit peut alors être encodé dans la charge ou dans le spin de l'électron. Les qubits de spin d'un ou plusieurs électrons confinés dans les boîtes quantiques définies électrostatiquement dans un gaz bidimensionnel d'électrons constituent des candidats de choix pour la réalisation d'un processeur quantique à l'état solide basé sur le spin de l'électron. Ces systèmes ont récemment progressé grandement [9–11]. Par contre, le temps de cohérence dans ces qubits, durant lequel le qubit préserve son aspect quantique, est présentement limité à environ $3 \mu\text{s}$ [5]. Une des principales sources de décohérence est le couplage hyperfin de l'électron confiné avec le spin des noyaux atomiques de la boîte quantique [8, 12–14]. Dans les systèmes actuellement les plus avancés, le gaz d'électrons bidimensionnel est défini dans une hé-

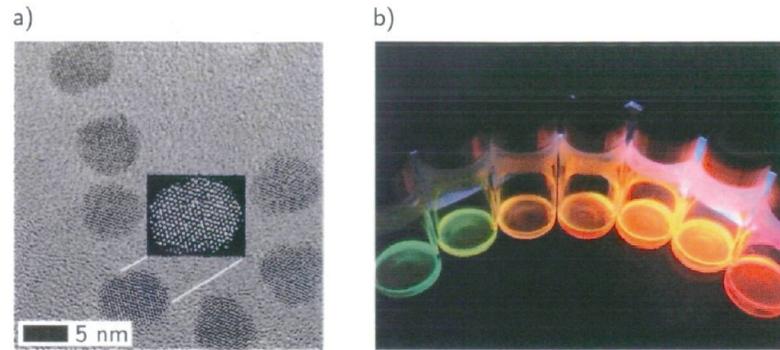


FIGURE 1 – a) Image HRTEM de quelques cQD. En encart, le contraste de l'image est ajusté afin de mettre en évidence la nature cristalline d'un cQD. b) Différents types de cQD en solution sous illumination UV.

térostructure de semiconducteurs III-V qui possèdent des abondances naturellement élevées d'isotopes avec des spins nucléaires [8, 15]. Une solution pour remédier à ce problème est de définir des boîtes quantiques dans d'autres matériaux. Entres autres, les boîtes quantiques définies électrostatiquement dans un gaz bidimensionnel d'électrons dans une hétérostructure composée de silicium et de germanium [16] et dans le graphène [15, 17] sont des candidats intéressants.

D'autres candidats intéressants sont les boîtes quantiques définies dans des semiconducteurs II-VI. En effet, ces semiconducteurs ont en général une abondance naturelle faible d'isotopes avec des spins nucléaires [18, 19]. Les points quantiques colloïdaux (*Colloidal quantum dots*, cQD) de sélénure de cadmium sont un exemple de boîtes quantiques composées de semiconducteur II-VI. Les cQD sont des nanocristaux de semiconducteur en suspension colloïdale et diffèrent ainsi des autres types de boîtes quantiques par le fait qu'ils sont préparés en solution. La figure 1 a) montre une image par microscopie électronique en transmission à haute résolution (*High-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) mettant en évidence la nature cristalline des cQD alors que la figure 1 b) montre des cQD en solution.

Afin d'étudier la possibilité d'utiliser comme qubit de spin les électrons ou les trous confinés dans les cQD de CdSe, il est utile de les étudier par transport électrique. En effet, dans le but de contrôler électriquement ce potentiel qubit, il est d'abord nécessaire de contrôler l'état de charge du cQD. À cette fin, l'objectif principal du projet est d'étudier par transport électrique des cQD de CdSe en fabriquant un transistor à un électron (*Single-electron transistor*, SET) composé d'un cQD. Expérimentalement, ceci a déjà été réalisé en 1997 [1], mais un seul cQD a été étudié et, au meilleur de nos connaissances, les résultats n'ont pas été reproduits. Un des objectifs de cette étude est donc d'abord de reproduire ces résultats et par la suite d'étendre l'étude à des systèmes

de cQD autres que le CdSe. La fabrication d'un SET composé d'un cQD permettra du même coup l'étude par spectroscopie par transport électrique des propriétés du cQD lui-même. De plus, l'accès électrique au cQD ouvre la porte à l'étude de certaines hypothèses sur l'effet des fluctuations de l'environnement électrostatique sur les propriétés optiques des cQD. Ces objectifs se présentent sur un avenir plus rapproché que la réalisation expérimentale d'un qubit de spin basé sur des cQD de semiconducteurs II-VI et c'est pourquoi ils constitueront ceux qui seront traités dans ce mémoire.

Le présent mémoire est séparé en quatre chapitres. Le chapitre 1 présentera les bases théoriques de la spectroscopie par transport électrique. La structure générale d'un transistor à un électron, constitué d'une source, d'un drain, d'une grille et d'une île, sera d'abord présentée. Par la suite, des considérations électrostatiques simples permettront d'expliquer le contrôle par blocage de Coulomb de la charge de l'île du SET à l'aide de la grille. Les données spectroscopiques pouvant être extraites des mesures de transport en régimes linéaire et non linéaire seront ensuite introduites.

Au chapitre 2, le rôle du confinement quantique dans les propriétés des cQD sera d'abord introduit. Par la suite, les cQD de semiconducteurs II-VI utilisés dans cette étude seront présentés. Les propriétés optiques d'absorption et de photoluminescence de ces cQD seront ensuite brièvement discutées. Finalement, un modèle de confinement fini sera établi et utilisé afin d'expliquer certaines observations expérimentales sur les propriétés optiques des cQD utilisés.

Le chapitre 3 traitera des aspects expérimentaux en jeu dans la réalisation d'un SET composé d'un cQD. La fabrication de microstructures par photolithographie et la définition de la structure à trois terminaux du SET par gravure seront présentées. La procédure pour l'incorporation des cQD à ces microstructures sera ensuite détaillée. Finalement, le montage expérimental utilisé afin d'effectuer les caractérisations et les mesures sera présenté.

Finalement, le chapitre 4 présentera les résultats des mesures de transport électrique. La caractérisation des fuites de courant par le substrat et entre les terminaux sera premièrement discutée. Par la suite, les mesures de transport par des cQD seront présentées. Ces mesures seront ensuite analysées dans le cadre théorique établi aux deux premiers chapitres. Finalement, la présence de bruit télégraphique dans les mesures sera discutée.

Une liste des abréviations et des symboles est incluse à la fin de ce mémoire.

Chapitre 1

Spectroscopie par transport électrique

Dans ce premier chapitre, il sera vu comment l'incorporation d'un cQD dans la structure d'un transistor à un électron permet de l'étudier en spectroscopie par transport électrique. Le rôle du blocage de Coulomb et les conditions expérimentales nécessaires à son observation seront abordés à la section 1.2. Par la suite, il sera montré aux sections 1.3 et 1.4 comment les mesures de transport en régimes linéaire et non linéaire permettent la mesure de l'énergie d'addition et d'obtenir des informations sur le spectre de confinement quantique de chacun des porteurs de charge. Ce chapitre est principalement basé sur les références [20–22].

1.1 Transistor à un électron

Un transistor à un électron SET est composé d'une île de taille nanométrique connectée par des jonctions tunnel à deux réservoirs (source et drain) et couplée capacitivement à une grille par une capacité C_g . Une jonction tunnel J peut être considérée comme un condensateur C_J et une résistance R_J branchés en parallèle [fig. 1.1 a)]. La partie capacitive provient du couplage capacitif entre les deux conducteurs de part et d'autre de la jonction alors que la partie résistive est liée au taux tunnel Γ_J auquel les électrons traversent la barrière de potentiel de la jonction ($R_J \propto \Gamma_J^{-1}$).

Le schéma du circuit électrique d'un SET est montré à la figure 1.1 b). La source est polarisée par une tension V_{SD} alors que le drain est mis à la terre. Le choix de la distribution de la tension V_{SD} entre la source et le drain est arbitraire, mais le cas où toute la tension V_{SD} est appliquée à la source sera considéré dans ce chapitre. La grille

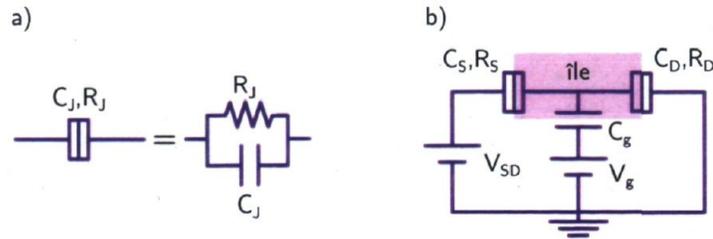


FIGURE 1.1 – a) Circuit électrique d'une jonction tunnel de capacité C_J et de résistance tunnel R_J . b) Circuit électrique d'un SET composé d'une île connectée à la source et au drain par deux jonctions tunnel, de capacités C_S et C_D et de résistances tunnel R_S et R_D respectivement. L'île est de plus couplée à la grille par une capacité C_g . Les tensions V_{SD} et V_g sont appliquées à la source et à la grille respectivement.

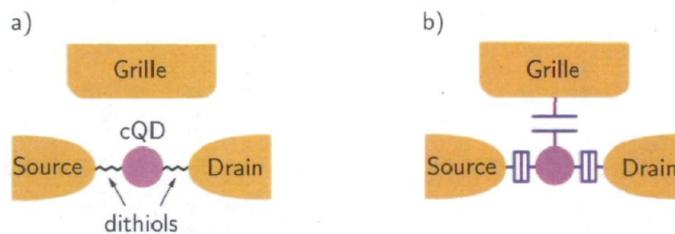


FIGURE 1.2 – a) Schéma d'un cQD connecté à deux réservoirs par des dithiols et couplé capacitivement à une grille. b) Schéma montrant l'équivalence électrique des composants.

est quant à elle polarisée par une tension V_g .

Les cQD sont connectés à deux électrodes par des molécules (*e.g.* dithiols) et placés à proximité d'un troisième terminal [fig. 1.2 a)]. Cet arrangement recrée bien la structure du circuit électrique d'un SET [1]. En effet, chaque dithiol agit en tant que jonction tunnel entre le cQD et chacun des réservoirs alors que le troisième terminal est couplé capacitivement au cQD par proximité [fig. 1.2 b)].

1.2 Blocage de Coulomb

L'origine du blocage de Coulomb dans les mesures de transport d'un SET peut être comprise avec les considérations électrostatiques de la sous-section 1.2.1. L'effet de la température et du couplage de l'île aux réservoirs sera qualitativement introduit à la sous-section 1.2.2. Dans cette section, la partie quantique du spectre de l'île dû au confinement des porteurs de charge n'est pas considérée. Celle-ci sera ajoutée à la section suivante pour une description plus complète.

1.2.1 Considérations électrostatiques

Lorsque la tension de grille est nulle, l'énergie électrostatique U_N de l'île contenant N électrons est donnée par [21]

$$U_N = \frac{1}{2} \frac{(Ne)^2}{C_\Sigma} = \frac{1}{2} E_C N^2, \quad (1.1)$$

où $C_\Sigma \equiv C_S + C_D + C_g$ est la somme des capacités et $E_C \equiv e^2/C_\Sigma$ est l'énergie de charge. En appliquant une tension de grille V_g finie, une charge $q = C_g V_g$ est induite électrostatiquement sur l'île. La charge totale est alors $Ne - q$. Il est alors utile de définir une charge adimensionnelle de grille $N_g \equiv q/e = C_g V_g/e$. L'énergie électrostatique du système est alors :

$$U_N(N_g) = \frac{1}{2} E_C (N - N_g)^2. \quad (1.2)$$

La grille permet un contrôle continu de l'énergie électrostatique du système ($N_g \in \mathbb{R}$), contrairement à N qui ne prend que des valeurs discrètes ($N \in \mathbb{N}$). La figure 1.3 a) montre, pour différentes valeurs de N , l'énergie électrostatique normalisée par l'énergie de charge (U_N/E_C) en fonction de N_g . Des points de dégénérescence, pour lesquels l'énergie électrostatique est la même pour une île contenant N ou $N + 1$ électrons, sont présents aux points $N_g = N_g^*(N)$ lorsque

$$U_N(N_g^*(N)) = U_{N+1}(N_g^*(N)). \quad (1.3)$$

Ainsi, si l'île est connectée à un réservoir permettant le transfert d'électrons, la charge sur celle-ci changera de façon à minimiser l'énergie électrostatique, comme le montre la ligne bleue de la figure 1.3 a) et la figure 1.3 b). La grille permet alors de changer la charge de l'île, un électron à la fois.

Lorsque la charge sur l'île est fixe, le système est en blocage de Coulomb. En effet, même en appliquant une (faible) tension entre la source et le drain (V_{SD}), le courant ne circule pas. Les électrons des réservoirs n'ont pas assez d'énergie pour changer la charge de l'île puisque $U_N(N_g) < U_{N+1}(N_g)$. Par contre, le système peut être amené au point de dégénérescence entre U_N et U_{N+1} par l'ajustement de la tension de grille à $V_g^*(N) = eN_g^*(N)/C_g$. À ce point, un courant I circule puisque les fluctuations entre les deux états de charge N et $N + 1$ de l'île sont énergétiquement permises. Ainsi, en balayant la tension de grille, la conductance $G = I/V_{SD}$ du SET montre des résonances aux points de dégénérescence $V_g^*(N)$ [fig. 1.3 c)]. Grâce à la tension V_{SD} finie, la direction du courant est déterminée. Lorsque le courant circule à travers l'île, celle-ci est toujours dans un des deux états de charge, N ou $N + 1$, puisque les autres états ne sont pas énergétiquement favorables.

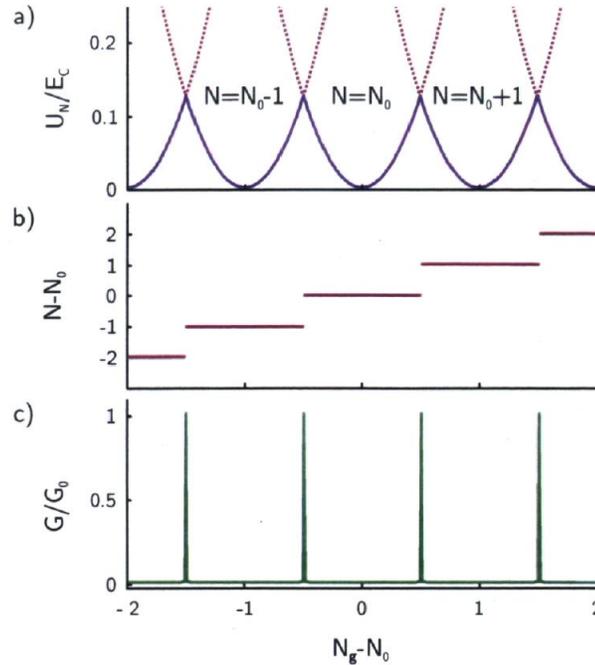


FIGURE 1.3 – a) Énergie électrostatique normalisée par l'énergie de charge U_N/E_C , b) nombre d'électrons supplémentaires présents sur l'île $N - N_0$ et c) conductance normalisée G/G_0 du SET en fonction de la charge adimensionnelle de grille N_g par rapport à N_0 , la charge initialement présente sur l'île.

1.2.2 Conditions nécessaires à l'observation du blocage de Coulomb

Afin d'observer le blocage de Coulomb, il est nécessaire de résoudre les résonances dans la conductance du SET. Il sera vu à la section 1.3 qu'en négligeant la partie quantique du spectre de l'île, ces résonances sont espacées par l'énergie de charge. Les autres énergies du système, telles l'énergie thermique $k_B T$ et l'énergie tunnel $h\Gamma_{SD}$, doivent ainsi être inférieures à celle-ci afin d'observer la quantification de la charge sur l'îleⁱ.

Premièrement, l'énergie thermique $k_B T$ du système à une température T doit être petite par rapport à l'énergie de charge :

$$k_B T \ll E_C. \quad (1.4)$$

Dans le cas contraire, une excitation thermique permettrait à un électron d'un réservoir de charger l'île lorsque celle-ci est en blocage de Coulomb. La figure 1.4 a) montre l'effet de la température sur l'observation expérimentale du blocage de Coulomb.

i. Voir la sous-section 1.3.3 pour plus de détails.

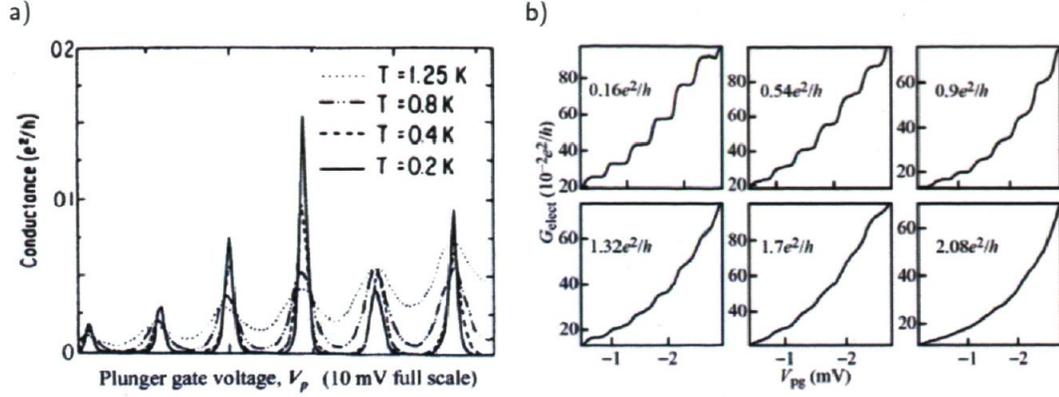


FIGURE 1.4 – a) Effet de la température sur les résonances dans la conductance. Figure tirée de la référence [24]. b) Augmentation graduelle de la conductance des jonctions tunnel, résultant en la disparition des effets de la quantification de la charge. Figure tirée de la référence [20].

Deuxièmement, les résistances $R_{S,D}$ des jonctions tunnel entre les réservoirs et l'île doivent être suffisamment grandes. L'ajout d'un électron sur l'île par un des réservoirs se fait avec une constante de temps $\Delta t = R_{S,D}C_{\Sigma}$. Puisque la relation d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta E \Delta t > h$) doit être respectée, on doit avoir [20]

$$G_{S,D}^{-1} = R_{S,D} > \frac{h}{e^2} \quad (1.5)$$

pour résoudre une énergie de $E_C = e^2/C_{\Sigma}$. La valeur de $\frac{h}{e^2}$ est le quantum de résistance et vaut approximativement $25\,812\ \Omega$. La figure 1.4 b) montre l'effet de l'augmentation de la conductance $G_{S,D}$ des barrières tunnel dans un système différent. La quantification de la conductance, signature de la quantification de la charge dans ce système, est bien observée lorsque $G_{S,D} < \frac{e^2}{h}$, mais disparaît graduellement jusqu'à être absente lorsque $G_{S,D} > \frac{e^2}{h}$ [23].

Troisièmement, la tension entre la source et le drain V_{SD} doit être inférieure à l'énergie de charge E_C :

$$e|V_{SD}| < E_C. \quad (1.6)$$

Dans le cas contraire, il y a toujours au moins un niveau présent dans la fenêtre de conduction et ainsi le système n'est jamais en blocage de Coulomb. La spectroscopie par effet tunnel, qui sera présentée à la section 4.4, traite justement du cas où $e|V_{SD}| \gg E_C$. Les deux prochaines sections traitent respectivement des cas où $V_{SD} \approx 0$ (régime linéaire) et $0 < e|V_{SD}| \lesssim E_C$ (régime non linéaire).

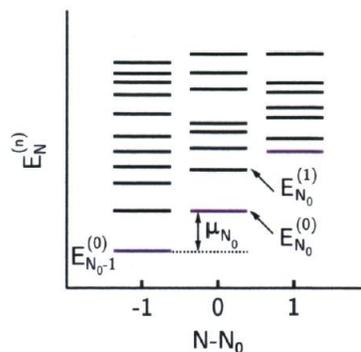


FIGURE 1.5 – Schéma des niveaux d'énergie d'une île contenant N_0-1 , N_0 et N_0+1 électrons. Le niveau fondamental pour chaque valeur de N est indiqué en bleu. Le potentiel électrochimique μ_{N_0} de l'île à N_0 électrons est la différence en énergie des niveaux fondamentaux de l'énergie totale de l'île à N_0 et N_0-1 électrons.

1.3 Transport en régime linéaire

Jusqu'à maintenant, il a été vu que le blocage de Coulomb peut être compris par des considérations électrostatiques. Les deux prochaines sections exposeront à l'aide d'une description plus détaillée comment des informations spectroscopiques à propos de l'île peuvent être extraites des mesures de transport. Une nomenclature pour les états quantiques de l'île sera d'abord introduite à la sous-section 1.3.1. Le transport en régime linéaire, où la tension source-drain est faible, sera traité à la sous-section 1.3.2. Finalement, la forme analytique des résonances dans la conductance dans les régimes quantique et classique sera donnée en 1.3.3.

1.3.1 Énergie de l'île

Lorsque les jonctions tunnel connectant l'île aux réservoirs sont assez résistives, le nombre d'électrons N sur l'île est bien défini. De plus, le confinement quantique de l'île mène à une discrétisation des niveaux d'énergie pour un nombre de charge N donné. L'île à N électrons aura donc un niveau fondamental ainsi qu'une série de niveaux excités qui seront identifiés à l'aide du nombre entier n . Ainsi, l'énergie totale d'un état de l'île est identifiée par $E_N^{(n)}$. Le niveau fondamental est donné par $n = 0$ alors que $n > 0$ correspond aux niveaux excités, avec $E_N^{(n+1)} \geq E_N^{(n)}$. La figure 1.5 montre un schéma des niveaux d'énergie d'une île contenant N électrons.

L'énergie électrostatique de l'île dépend du nombre d'électrons N et de la tension de grille $V_g = eN_g/C_g$ selon l'équation 1.2. Dans le modèle à interaction constante,

l'énergie totale de l'état fondamental de l'île à N électrons en fonction de V_g est donnée par [20]

$$E_N^{(0)}(V_g) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + U_N(V_g), \quad (1.7)$$

$$= \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{1}{2} E_C \left(N - \frac{C_g V_g}{e} \right)^2, \quad (1.8)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'état i du spectre de confinement de l'île. Ainsi, pour l'état fondamental, les N électrons occupent les différents états i en remplissant successivement les niveaux disponibles de plus basse énergie. Les états excités de l'île, d'énergie totale $E_N^{(n)}$, correspondent donc à une configuration dans lesquels au moins un des électrons occupent un état $i > N$. Le calcul de ϵ_i pour les électrons et les trous confinés dans un point quantique colloïdal sera fait au chapitre 2.

1.3.2 Régime linéaire

La partie électrostatique de $E_N^{(n)}(V_g)$ est indépendante de n . Ainsi, l'énergie totale de l'île pour une tension de grille V_g peut être exprimée relativement à l'énergie totale à une tension de grille de référence $V_g^{(0)}$

$$E_N^{(n)}(V_g) = E_N^{(n)}(V_g^{(0)}) - e\alpha_g \Delta V_g \left[N - \frac{C_g}{2e} (V_g + V_g^{(0)}) \right], \quad (1.9)$$

où $\Delta V_g \equiv V_g - V_g^{(0)}$ et $\alpha_g \equiv C_g/C_\Sigma$ est le bras de levier de la grille, une constante adimensionnelle reliée au couplage entre la grille et l'île.

Les électrons des réservoirs occupent les états de ceux-ci jusqu'à des énergies correspondant aux potentiels électrochimiques μ_S et μ_D . En régime linéaire, la tension source-drain V_{SD} est faible et ainsi $\mu_S \approx \mu_D$. Le potentiel électrochimique de l'île μ_N est défini comme l'énergie nécessaire pour ajouter un électron à l'île lorsque l'état initial à $N - 1$ électrons et l'état final à N électrons correspondent aux niveaux fondamentaux $E_{N-1}^{(0)}$ et $E_N^{(0)}$ respectivement. On a donc, de façon générale

$$\mu_N(V_g) = E_N^{(0)}(V_g) - E_{N-1}^{(0)}(V_g), \quad (1.10)$$

comme il est indiqué à la figure 1.5. À partir de l'équation 1.8, il est possible d'obtenir dans le modèle à interaction constante

$$\mu_N(V_g) = \epsilon_N + E_C \left(N - \frac{1}{2} - \frac{C_g V_g}{e} \right). \quad (1.11)$$

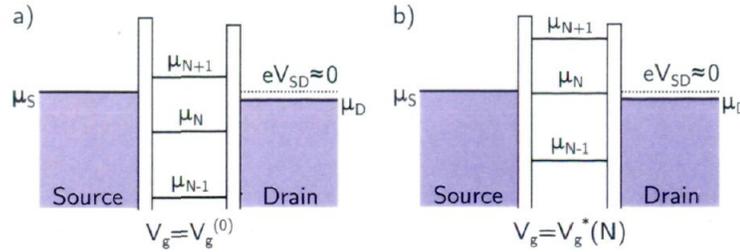


FIGURE 1.6 – Structure des niveaux d'énergie du système en a) blocage de Coulomb et b) en alignant à l'aide de la grille un niveau de l'île avec le potentiel électrochimique des réservoirs, permettant au courant de circuler.

On voit donc que μ_N contient une contribution venant du confinement quantique et une de l'interaction électrostatique entre les électrons. Ces différents niveaux définissent le spectre d'addition de l'île.

À partir des équations 1.9 et 1.10, la variation de $\mu_N(V_g)$ par rapport à $\mu_N(V_g^{(0)})$ est trouvée

$$\mu_N(V_g) = \mu_N(V_g^{(0)}) - e\alpha_g \Delta V_g. \quad (1.12)$$

Ainsi une variation de la tension de grille change l'énergie du potentiel électrochimique μ_N de la même façon, indépendamment de la valeur de N . Les niveaux pour différentes valeurs de N bougent donc en bloc par rapport à leur valeur à $V_g^{(0)}$.

À la figure 1.6, les schémas des niveaux d'énergie du système à deux tensions de grille différentes permettent de comprendre l'importance du contrôle de V_g sur le transport. En effet, lorsque qu'aucun niveau de l'île n'est présent autour du potentiel électrochimique des réservoirs ($\mu_S \approx \mu_D$), le transport est bloqué [fig. 1.6 a)]. L'ajustement de la tension de grille à la valeur de $V_g^*(N)$ telle que $\mu_S \approx \mu_N(V_g^*(N)) \approx \mu_D$ permet le transport d'électrons à travers l'île [fig. 1.6 b)]. En effet, dans cette situation, le gain en énergie μ_S pour enlever un électron de la source est égal au coût en énergie μ_N d'ajouter un électron à l'île. Lorsqu'un électron est ajouté à l'île, le gain énergétique pour l'enlever est égal au coût énergétique de l'ajouter au drain. Le transport élastique d'électrons se fait à travers l'île de manière séquentielle, sans passage simultané de plusieurs électrons, puisque

$$E_{N+1}^{(0)}(V_g) - E_{N-1}^{(0)}(V_g) \gg \mu_N(V_g) = E_N^{(0)}(V_g) - E_{N-1}^{(0)}(V_g). \quad (1.13)$$

À partir des considérations précédentes, il est alors possible de trouver l'espacement ΔV_g entre les résonances schématisées à la figure 1.3 c). De façon générale, le N ième pic se produit à la tension de grille $V_g^{(0)}$ lorsque $\mu_S \approx \mu_D \approx \mu_N(V_g^{(0)})$ et le $(N+1)$ ième pic se produit à la tension de grille $V_g^{(0)} + \Delta V_g$ lorsque $\mu_S \approx \mu_D \approx \mu_{N+1}(V_g^{(0)} + \Delta V_g) = \mu_{N+1}(V_g^{(0)}) - e\alpha_g \Delta V_g$. En prenant la différence des deux dernières équations, on trouve

que la séparation ΔV_g est donnée par

$$\Delta V_g = \frac{\mu_{N+1}(V_g^{(0)}) - \mu_N(V_g^{(0)})}{e\alpha_g}. \quad (1.14)$$

Ce dernier résultat est général. Dans le cadre du modèle à interaction constante, il est possible d'obtenir $\mu_{N+1}(V_g^{(0)}) - \mu_N(V_g^{(0)}) = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N + E_C$. Ainsi, avec $\Delta_N \equiv \epsilon_N - \epsilon_{N-1}$, on a

$$e\alpha_g \Delta V_g = \Delta_{N+1} + E_C. \quad (1.15)$$

En négligeant la partie quantique ($\Delta_N = 0$), on obtient $C_g \Delta V_g / e = \Delta N_g = 1$, ce qui est conforme avec les résultats classiques de la figure 1.3 c). Le membre de droite de l'équation 1.15 est l'énergie d'addition de l'île à N électrons. Le premier terme est lié au spectre de confinement quantique de l'île alors que le deuxième terme vient de l'interaction coulombienne entre les électrons présents sur celle-ci. En régime linéaire, la connaissance de la constante adimensionnelle α_g est nécessaire pour faire la conversion entre la mesure ΔV_g et l'énergie d'addition $\Delta_{N+1} + E_C$.

L'importance du couplage entre la grille et l'île est bien illustrée par l'équation 1.15. En effet, pour une plage de tension de grille donnée, le nombre de résonances dans la conductance est d'autant plus élevé lorsque $\alpha_g \equiv C_g / C_\Sigma$ est près de l'unité. Ainsi, pour un dispositif où le couplage est très faible, il se peut qu'aucun pic ne puisse être observé, et donc qu'essentiellement un seul état de charge de l'île soit exploré.

1.3.3 Forme analytique des résonances

L'écart ΔV_g entre les résonances dans la conductance a été prédit à la sous-section précédente dans le cadre du modèle à interaction constante. L'expression complète pour la conductance en fonction de la tension de grille peut être obtenue dans ce modèle pour certains régimes. L'obtention de ces expressions sort du cadre de ce mémoire et c'est pourquoi elles seront simplement exposées dans cette sous-section. Dans tous les cas présentés, on considère que l'énergie thermique $k_B T$ est beaucoup plus faible que l'énergie de charge ($k_B T \ll E_C$) afin d'observer le blocage de Coulomb et c'est pourquoi les autres énergies du système seront comparées à $k_B T$.

Les jonctions tunnels sont dites opaques lorsque l'élargissement des résonances dû au couplage entre l'île et les réservoirs est négligeable par rapport à l'élargissement thermique, soit $\hbar \Gamma_{S,D} \ll k_B T$, où $\Gamma_{S,D}$ est le taux tunnel entre la source ou le drain et l'île. Dans ce cas, deux cas distincts sont considérés, soient les régimes de blocage

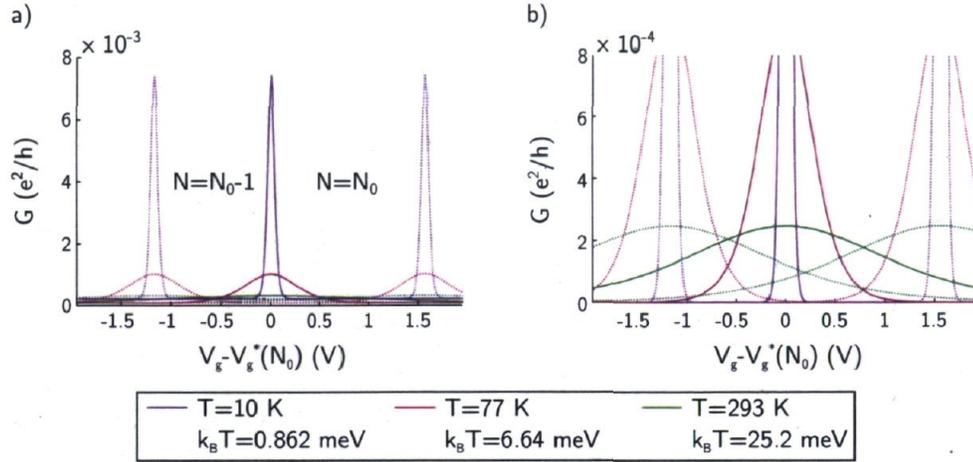


FIGURE 1.7 – a) Conductance en régime linéaire calculée à partir de l'équation 1.16. b) Agrandissement du même graphique pour mettre en évidence les résonances à $T = 293$ K. Paramètres utilisés : $E_C = 50$ meV, $h\Gamma_{S,D} = 50$ μ eV, $\alpha_g = 0.0385$, $\Delta_{N_0+1} = 10$ meV et $\Delta_{N_0} = 5$ meV.

de Coulomb quantique et classique [25]. Dans le régime quantique, l'énergie thermique $k_B T$ est beaucoup plus faible que la séparation des niveaux du spectre de confinement Δ_N et ainsi un seul niveau participe au transport. Dans ce cas, la conductance autour d'une résonance centrée à V_g^* est donnée par [21, 25]

$$G(x) = G_0 \cosh^{-2} \left(\frac{x}{2k_B T} \right) \quad \text{si} \quad h\Gamma_{S,D} \ll k_B T \ll \Delta_N, \quad (1.16)$$

où $x \equiv -e\alpha_g (V_g - V_g^*)$ et

$$G_0 = \frac{e^2}{4k_B T} \frac{\Gamma_S \Gamma_D}{\Gamma_S + \Gamma_D}. \quad (1.17)$$

L'amplitude G_0 est donc inversement proportionnelle à la température. De plus, la largeur de la résonance augmente linéairement avec T et vaut environ $3.53 k_B T$. Cette relation peut ainsi permettre d'estimer la température électronique [20]. L'équation 1.16 est utilisée afin de tracer $G(V_g - V_g^*)$ pour différentes températures à la figure 1.7. De plus, deux autres résonances sont placées selon l'équation 1.15 de part et d'autre de la résonance centrale afin de montrer la perte de contraste des résonances avec l'augmentation de la température.

Dans le régime de blocage de Coulomb classique, l'énergie thermique $k_B T$ est plus élevée que la séparation des niveaux du spectre de confinement Δ_N , mais plus petite que l'énergie de charge E_C . Le transport s'effectue toujours un électron à la fois, mais un sous-ensemble $\{i\}$ des niveaux quantiques de l'île sont thermiquement accessibles et forment un quasi-continuum d'états par lesquels le transport s'effectue. La conductance

dans ce régime est donnée par [21, 25]

$$G(x) = G_0 \frac{x/k_B T}{\sinh(x/k_B T)} \quad \text{si} \quad h\Gamma_{S,D} \ll \Delta_N \ll k_B T \ll E_C, \quad (1.18)$$

où

$$G_0 = \frac{e^2 \rho}{2} \frac{\Gamma_S \Gamma_D}{\Gamma_S + \Gamma_D}, \quad (1.19)$$

et ρ est la densité d'états de l'île au niveau de Fermi. L'amplitude est indépendante de la température dans ce régime, mais les résonances sont thermiquement élargies. Le régime de blocage de Coulomb classique est habituellement observé lorsque l'île est métallique [22].

Les résonances en régime quantique sont thermiquement élargies à température finie. Par contre, celles-ci possèdent une largeur intrinsèque finie à $T = 0$ K due au couplage entre l'île et les réservoirs qui ne peut être négligé lorsque $k_B T \ll h\Gamma_{S,D}$. La conductance prend alors la forme d'une résonance lorentzienne [21, 26] :

$$G(x) = G_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(x/h)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad \text{si} \quad k_B T \ll h\Gamma_{S,D} \ll \Delta_N, \quad (1.20)$$

où

$$G_0 = 4 \frac{e^2}{h} \frac{\Gamma_S \Gamma_D}{\Gamma^2}, \quad (1.21)$$

et $h\Gamma \equiv h(\Gamma_S + \Gamma_D)$ est la largeur intrinsèque de la résonance. L'amplitude G_0 est maximale pour des jonctions tunnel symétriques ($\Gamma_S = \Gamma_D$) et vaut alors e^2/h .

1.4 Transport en régime non linéaire

Dans cette section, il sera vu comment l'application d'une tension source-drain non nulle donne accès à l'observation des diamants de Coulomb [1.4.1] et à la spectroscopie des niveaux excités [1.4.2]. De plus, à la sous-section 1.4.3, la forme analytique du courant en régime non linéaire sera donnée pour le cas particulier où seulement deux niveaux de l'île sont accessibles.

1.4.1 Diamants de Coulomb

En régime linéaire, la tension V_{SD} est maintenue à une valeur assez petite pour que son impact sur l'énergie électrostatique du système soit négligé. Une valeur finie assure

par contre une direction préférentielle pour le transport d'électrons. En régime non linéaire, l'application d'une tension V_{SD} entre la source et le drain sépare énergétiquement les réservoirs d'une énergie $\mu_S - \mu_D = -eV_{SD}$. La tension V_{SD} affecte le potentiel électrochimique de l'île de façon similaire à V_g

$$\mu_N(V_g, V_{SD}) = \mu_N(V_g^{(0)}, 0) - e\alpha_g \Delta V_g - e\alpha_S V_{SD}, \quad (1.22)$$

où $\alpha_S \equiv C_S/C_\Sigma$. Alors que la tension de grille de référence $V_g^{(0)}$ est arbitraire, la tension de référence $V_{SD}^{(0)}$ est donnée par la mise à la terre du drain et ainsi $V_{SD}^{(0)} = 0$.ⁱⁱ

La région entre μ_S et μ_D est nommée fenêtre de transport [fig. 1.8 b)] puisque le transport d'électrons n'est possible que si un état de l'île est dans cette fenêtre d'énergie. Ainsi, un courant peut circuler à travers l'île tant que

$$\mu_S \geq \mu_N(V_g, V_{SD}) \geq \mu_D. \quad (1.23)$$

À la situation schématisée à la figure 1.8 a) où $\mu_N(V_g^{(0)}, V_{SD}) = \mu_S$, le courant circule puisque μ_N entre dans la fenêtre de transport. En variant la tension de grille, μ_N varie selon l'équation 1.22 et le courant circule jusqu'à ce que le système soit dans la situation de la figure 1.8 c). À ce moment, $\mu_N(V_g^{(0)} + \Delta V_g, V_{SD}) = \mu_N(V_g^{(0)}, V_{SD}) - e\alpha_g \Delta V_g = \mu_D$. La différence en tension de grille ΔV_g pour couvrir la fenêtre de transport est donc trouvée avec $\mu_S - \mu_D$, d'où

$$\Delta V_g = -\frac{V_{SD}}{\alpha_g}. \quad (1.24)$$

Cette distance entre les résonances avec chacun des réservoirs augmente linéairement avec V_{SD} et définit ainsi deux régions triangulaires dans l'espace (V_g, V_{SD}) dans lesquelles le courant circule par le SET. Les régions équivalentes pour différentes valeurs de N bornent ainsi des régions en forme de losanges pour lesquelles la conductance est nulle, comme le montre la figure 1.9. Ces régions dans lesquelles le SET est en blocage de Coulomb sont nommées diamants de Coulomb.

Comme le montre la zone encerclée de la figure 1.9, à une certaine tension V_{SD} , la résonance $\mu_N = \mu_S$ croise la résonance $\mu_{N+1} = \mu_D$. Cette situation arrive lorsque la distance entre les résonances avec les réservoirs en régime non linéaire est égale à la séparation donnée par l'équation 1.14 entre les résonances en régime linéaire pour différentes valeurs de N . On trouve alors que la tension V_{SD} du point de croisement est donnée par

$$-eV_{SD} = \mu_{N+1}(V_g^{(0)}) - \mu_N(V_g^{(0)}). \quad (1.25)$$

ii. L'équation 1.22 n'est valide sous cette forme que si la tension V_{SD} est appliquée à la source ($\mu_S = -eV_{SD}$) et que le drain est mis à la terre ($\mu_D = 0$). Pour une discussion plus générale, voir [20, p. 357]

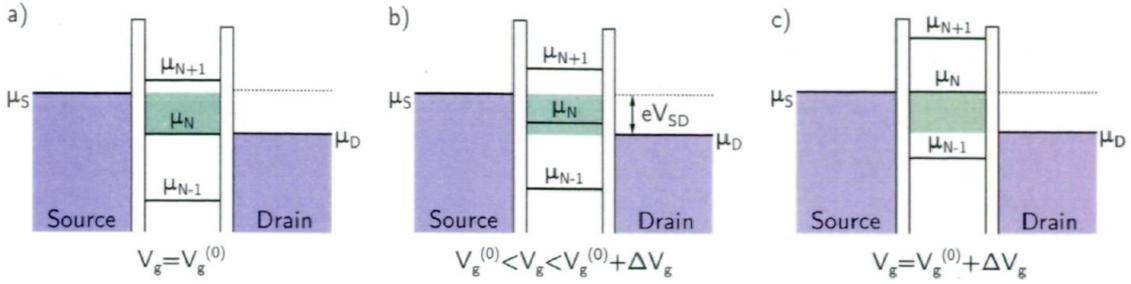


FIGURE 1.8 – Structure énergétique du SET en régime non linéaire. À tension V_{SD} fixe, le potentiel électrochimique de l'île est amené à a) $\mu_N = \mu_D$, b) $\mu_S > \mu_N > \mu_D$ et c) $\mu_N = \mu_S$ par l'ajustement de la tension de grille aux valeurs indiquées. La fenêtre de transport $\mu_S - \mu_D = -eV_{SD}$ est indiquée en vert. Le courant circule lorsqu'un niveau de l'île y est présent.

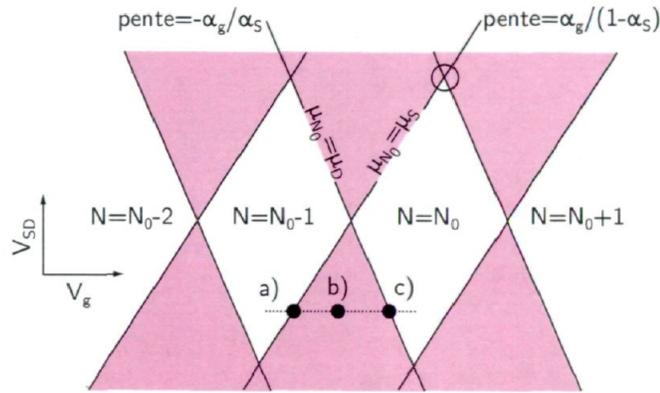


FIGURE 1.9 – Schéma de diamants de Coulomb définis dans le plan (V_g, V_{SD}) en mesurant le courant $I(V_g, V_{SD})$ circulant à travers le SET. Les points a), b) et c) représentent les situations schématisées à la figure 1.8. La zone encadrée montre la tension V_{SD} donnant la mesure de l'énergie d'addition du N_0 ième électron. Les zones dans le plan (V_g, V_{SD}) en blocage de Coulomb sont représentées en blanc alors que les zones où un courant circule dans le SET sont représentées en rouge.

Avec le résultat $\mu_{N+1}(V_g^{(0)}) - \mu_N(V_g^{(0)}) = \Delta_{N+1} + E_C$ obtenu précédemment dans le cadre du modèle à interaction constante, on obtient alors une mesure de l'énergie d'addition indépendante de α_g ,

$$-eV_{SD} = \Delta_{N+1} + E_C, \quad (1.26)$$

contrairement au résultat de l'équation 1.15 obtenu en régime linéaire.

À l'aide de l'équation 1.22, la tension V_{SD} où μ_N est égale à μ_S ou μ_D est trouvée en fonction de V_g , relativement à la position de la résonance en régime linéaire à $V_g^*(N)$:

$$V_{SD}(\mu_N = \mu_S = -eV_{SD}) = m_S [V_g - V_g^*(N)] + \text{cte}, \quad (1.27)$$

$$V_{SD}(\mu_N = \mu_D = 0) = m_D [V_g - V_g^*(N)] + \text{cte}, \quad (1.28)$$

où $m_S \equiv \alpha_g/(1 - \alpha_S)$ et $m_D \equiv -\alpha_g/\alpha_S$ sont les pentes des résonances délimitant les diamants de Coulomb [fig. 1.9]. Les bras de levier α_g et α_S peuvent ainsi être déterminées. Le choix de la distribution de V_{SD} entre la source et le drain influence les pentes m_S et m_D , mais les mesures de l'énergie d'addition et des constantes α_g et α_S en sont indépendantes [20].

1.4.2 Spectroscopie des niveaux excités

Le potentiel électrochimique $\mu_N(V_g)$ défini par l'équation 1.10 peut se généraliser afin d'inclure les états excités de l'île. Ainsi, l'énergie nécessaire pour passer de l'état excité m d'une île initialement à $N - 1$ électrons à l'état excité n de cette même île, mais à N électrons, est donnée par

$$\mu_N^{(n,m)}(V_g) = E_N^{(n)}(V_g) - E_{N-1}^{(m)}(V_g), \quad (1.29)$$

avec $\mu_N^{(0,0)} \equiv \mu_N$. Partant de l'état fondamental $m = 0$, l'énergie nécessaire pour ajouter un électron dans un état excité $n > 0$ est plus élevée que celle nécessaire pour l'ajouter dans l'état fondamental et ainsi $\mu_N^{(n,0)} > \mu_N$. Par contre, lorsque l'île est d'abord dans un état excité $m > 0$, l'énergie nécessaire pour l'amener à l'état fondamental à N électrons est moins élevée que lorsque $m = 0$ et ainsi $\mu_N^{(0,m)} < \mu_N$. L'équation 1.9 montre que la tension de grille influence les niveaux excités de la même façon que le niveau fondamental et ainsi l'équation 1.12 peut se généraliser

$$\mu_N^{(n,m)}(V_g) = \mu_N^{(n,m)}(V_g^{(0)}) - e\alpha_g\Delta V_g. \quad (1.30)$$

Afin de comprendre l'effet des états excités sur les mesures de transport, on considère d'abord que lors du transfert d'un électron sur l'île, l'état initial m de celle-ci est toujours l'état fondamental $m = 0$. Cette approximation est valide dans la plupart des systèmes [21] et est particulièrement vraie lorsque l'île est constituée d'un cQD [voir chapitre 2]. À la tension de grille $V_g^{(0)}$, on a $\mu_N = \mu_S$ et le courant circule alors dans le SET [fig. 1.10 a)]. En augmentant V_g , on croise la résonance $\mu_N^{(1,0)} = \mu_S$ à une tension $V_g^{(0)} + \Delta V_g$ et le courant change alors puisqu'un nouvel état est maintenant dans la fenêtre de transport [fig. 1.10 b)]. À des valeurs de V_g plus élevées, la résonance $\mu_N = \mu_D$ est croisée [fig. 1.10 c)] et par la suite le courant cesse de circuler puisque le système est en blocage de Coulomb.

L'intervalle ΔV_g entre les résonances de μ_N et $\mu_N^{(1,0)}$ avec μ_S est donné par

$$\Delta V_g = \frac{\mu_N^{(1,0)}(V_g^{(0)}) - \mu_N(V_g^{(0)})}{e\alpha_g} = \frac{E_N^{(1)}(V_g^{(0)}) - E_N^{(0)}(V_g^{(0)})}{e\alpha_g}. \quad (1.31)$$

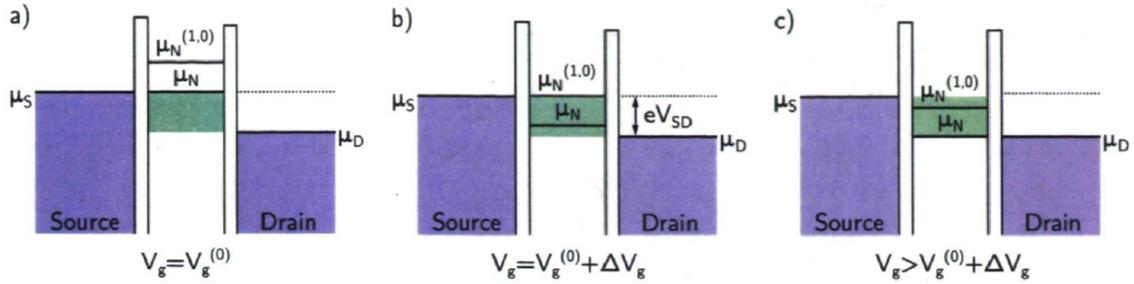


FIGURE 1.10 – Structure énergétique du SET en présence du premier niveau excité. À tension V_{SD} fixe, le potentiel électrochimique de l'île est amené à a) $\mu_N = \mu_S$, b) $\mu_N^{(1,0)} = \mu_S$ et c) $\mu_N = \mu_D$ par l'ajustement de la tension de grille aux valeurs indiquées. La fenêtre de transport $\mu_S - \mu_D = -eV_{SD}$ est indiquée en vert.

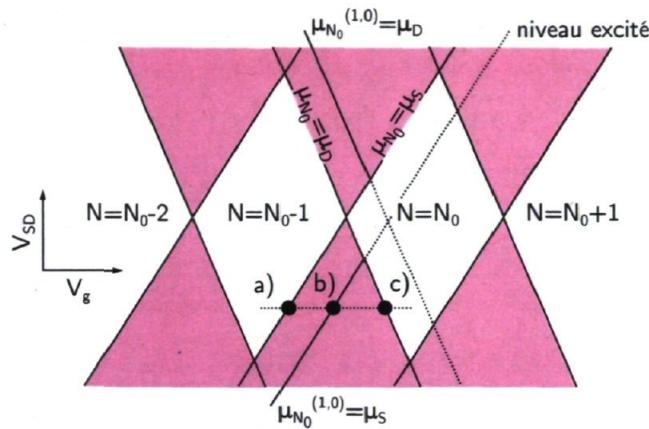


FIGURE 1.11 – Schéma de diamants de Coulomb en présence du premier niveau excité de l'île à N_0 électrons. Les points a), b) et c) correspondent aux situations de la figure 1.10.

Dans le cadre du modèle à interaction constante, la différence d'énergie totale $E_N^{(1)} - E_N^{(0)}$ entre une île (à N électrons) dans son premier niveau excité et son niveau fondamental peut être identifiée comme la séparation en énergie $\Delta_{N+1} = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N$ du spectre due confinement quantique de l'île [20]. On a alors

$$e\alpha_g \Delta V_g = \Delta_{N+1}. \quad (1.32)$$

Les mesures de transport en régime non linéaire permettent donc la spectroscopie de niveaux excités de l'île. Ces niveaux excités se manifestent dans la mesure de la conductance différentielle $\partial I / \partial V_{SD}$ comme des lignes à l'extérieur des diamants de Coulomb [fig. 1.11].

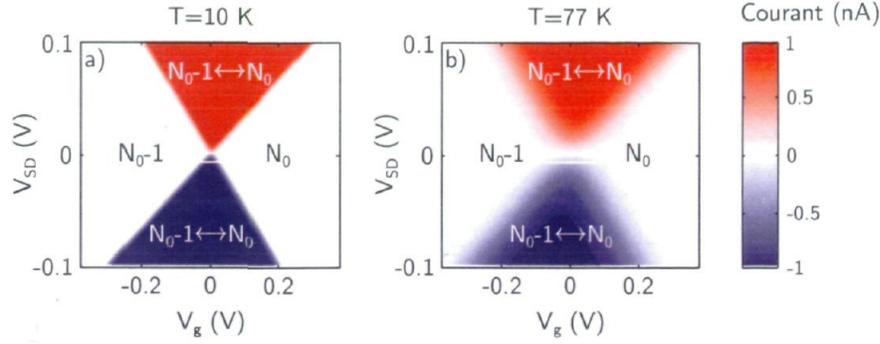


FIGURE 1.12 – Courant dans le plan (V_g, V_{SD}) circulant dans un SET aux frontières des deux états de charge $N_0 - 1$ et N_0 pour des températures de a) $T = 10$ K et b) $T = 77$ K. Le nombre d'électrons présents sur l'île est indiqué dans les régions en blocage de Coulomb. Paramètres utilisés : $E_C = 50$ meV, $h\Gamma_{S,D} = 50$ μ eV, $\alpha_g = 0.2$ et $\alpha_S = 0.4$.

1.4.3 Forme analytique pour le système à deux niveaux

L'expression analytique du courant $I(V_{SD}, V_g)$ circulant dans un SET en régime non linéaire est trouvée en utilisant l'approximation que seulement deux niveaux, μ_{N-1} et μ_N , participent au transport. Dans ce cas, le courant est donné par [20]

$$I(V_{SD}, V_g) = -\frac{e}{h} \frac{\Gamma_S \Gamma_D}{\Gamma_S + \Gamma_D} [f_S(\mu_N) - f_D(\mu_{N-1})], \quad (1.33)$$

où $f_{S,D}(\mu_N) = [e^{(\mu_N - \mu_{S,D})/k_B T} + 1]^{-1}$ sont les fonctions de Fermi-Dirac de la source et du drain, respectivement. Avec $\mu_S - \mu_D = -eV_{SD}$, on considère que la tension V_{SD} est appliquée à la source ($\mu_S = -eV_{SD}$) et que le drain est mis à la terre ($\mu_D = 0$). De plus, avec l'équation 1.22, on a $\mu_N = -e\alpha_g V_g - e\alpha_S V_{SD}$ en considérant que $V_g^{(0)} = 0$ et $\mu_N(0, 0) = 0$.

L'équation 1.33 est présentée aux figures 1.12 a) et b) pour des températures de 10 K et 77 K, respectivement. Le graphique résultant montre une partie des diamants de Coulomb autour des frontières entre les deux états de charge de l'île. La visibilité de ces frontières est réduite en augmentant la température du SET.

À partir de $I(V_{SD}, V_g)$ des figures 1.12 a) et b), reportées aux figures 1.13 a) et g), la conductance différentielle $\partial I / \partial V_{SD}$ est calculée [fig. 1.13 d) et j)]. Pour chacun de ces quatre graphiques, deux courbes en fonction de V_{SD} à V_g constant ainsi que réciproquement deux courbes en fonction de V_g à V_{SD} constant sont montrées. En utilisant la conductance différentielle, les résonances d'un niveau de l'île avec les réservoirs sont représentées sous forme de pics, que ce soit en fonction de V_g ou V_{SD} . En régime linéaire, seules les courbes en bleu, en fonction de V_g à $V_{SD} \approx 0$, peuvent être mesurées.

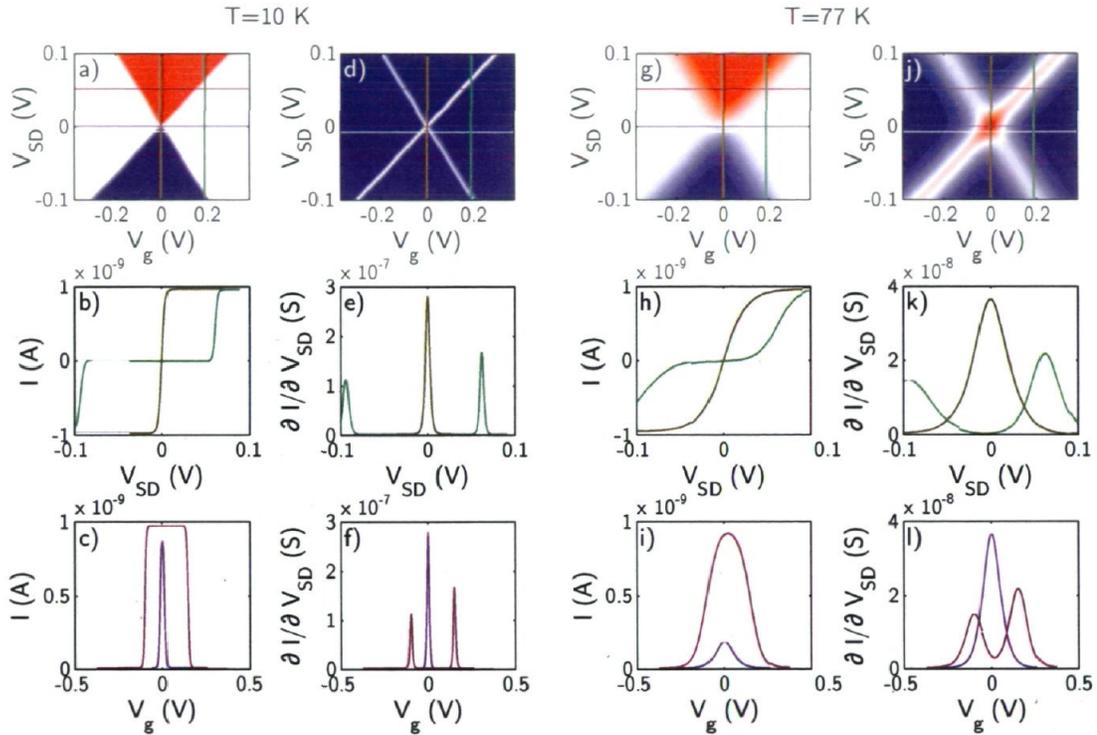


FIGURE 1.13 – Graphe du courant en fonction de V_g et V_{SD} [a) et g)] puis en fonction de V_{SD} seulement à $V_g = 0$ et $V_g = 0.75E_C/e\alpha_g$ [b) et h)] ainsi qu'en fonction de V_g seulement à $V_{SD} \approx 0$ et $V_{SD} = E_C/e$ [c) et i)]. Graphe de $\partial I/\partial V_{SD}$ en fonction de V_g et V_{SD} [d) et j)], puis en fonction de V_{SD} seulement à $V_g = 0$ et $V_g = 0.75E_C/e\alpha_g$ [e) et k)] ainsi qu'en fonction de V_g seulement à $V_{SD} \approx 0$ et $V_{SD} = E_C/e$ [f) et l)]. Les lignes dans les graphes a), d), g) et j) correspondent aux tensions considérées dans les graphiques de la même colonne. Paramètres utilisés : $E_C = 50$ meV, $h\Gamma_{S,D} = 50$ μ eV, $\alpha_g = 0.2$ et $\alpha_S = 0.4$.

Chapitre 2

Points quantiques colloïdaux

Alors que dans le chapitre précédent la composition de l'île du SET est laissée générale, ce chapitre porte plus précisément sur les cQD qui composeront les SET de cette étude. Le rôle du confinement quantique dans les propriétés des cQD sera d'abord traité à la section 2.1. De plus, la composition et la structure des cQD utilisés seront présentées. À la section 2.2, il sera vu comment les propriétés optiques des cQD permettent de les caractériser. À la section 2.3, un modèle théorique de confinement fini sera décrit afin de prédire et comprendre les propriétés optiques et électroniques des cQD étudiés.

2.1 Nanocristaux de semiconducteurs

2.1.1 Confinement quantique

Lorsqu'un trou h (électron e) de masse effective m_h^* (m_e^*) est présent dans la bande de valence (conduction), ce trou et cet électron, de charges opposés, peuvent se lier et former une nouvelle quasi-particule nommée excitonⁱ. Dans les semiconducteurs, la constante diélectrique ϵ est en général élevée ($\epsilon \gg \epsilon_0$) et ainsi l'interaction coulombienne est grandement écrantée. Les excitons sont donc délocalisés et possèdent une énergie de liaison de l'ordre de quelques meV. La grandeur caractéristique de la délocalisation correspond au rayon de Bohr de l'exciton, qui est de l'ordre de quelques nanomètres pour la plupart des semiconducteurs [27]. Le rayon de Bohr de l'exciton est donné par $a_B =$

i. Voir l'annexe A pour une courte introduction aux masses effectives.

$4\pi\epsilon\hbar^2/\mu e^2$, où $\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$ est la masse réduite de l'exciton. L'énergie de liaison est donnée par l'énergie de Rydberg de l'exciton $Ry^* = \mu e^4/8\epsilon^2\hbar^2 = e^2/8\pi\epsilon a_B$ [28].

En réduisant la taille d'un cristal semiconducteur jusqu'à une taille de a_B , un exciton devient alors fortement confiné dans le nanocristal. Pour comprendre l'effet du confinement quantique sur les propriétés des cQD, le problème d'une particule dans une boîte est étudié dans le cadre du modèle des masses effectives.

Puisque les cQD utilisés dans cette étude ont une géométrie sphérique, les électrons et les trous sont chacun confinés par un potentiel $V_{e,h}(\mathbf{r})$ de géométrie sphérique invariant sous rotation et ainsi $V_{e,h}(\mathbf{r}) = V_{e,h}(r)$. L'hamiltonien H pour chacune des quasi-particules est alors

$$H_{e,h} = T_{e,h} + V_{e,h}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*}\nabla^2 + V_{e,h}(r). \quad (2.1)$$

où $T_{e,h}$ est l'opérateur d'énergie cinétiqueⁱⁱ. À partir de maintenant, les indices e et h sont implicites afin d'alléger l'écriture. En coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , l'opérateur laplacien ∇^2 est donné par

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Lambda(\theta, \phi)}{r^2}, \quad (2.3)$$

où $\Lambda(\theta, \phi)$ est la partie angulaire de l'opérateurⁱⁱⁱ. Les niveaux d'énergie $\epsilon_{n,\ell}$ et les fonctions d'onde correspondantes $\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$ sont trouvés en résolvant le problème aux valeurs propres

$$H\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = \epsilon_{n,\ell}\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi). \quad (2.5)$$

Les nombres quantiques n , ℓ et $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ sont respectivement les nombres quantiques principal, orbital et magnétique.

La symétrie du potentiel de confinement permet de séparer la fonction d'onde totale $\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$ en des fonctions de coordonnée radiale r et de coordonnées angulaires θ et

ii. Dans une hétérostructure, les semiconducteurs ont en général des masses effectives différentes et ainsi $m^* = m^*(r)$. Dans ce cas, l'opérateur d'énergie cinétique est donné par [29]

$$T = -\frac{\hbar^2}{2}\nabla\frac{1}{m^*(r)}\nabla \neq -\frac{\hbar^2}{2m^*(r)}\nabla^2 \quad (2.2)$$

afin de respecter l'herméticité de l'opérateur d'énergie cinétique T , soit $T = T^\dagger$. On considère par contre dans cette première section que m^* est constant. Le changement de masse effective sera traité dans le modèle théorique présenté à la section 2.3.

iii. Cet opérateur est donné par

$$\Lambda(\theta, \phi) = \frac{1}{\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right). \quad (2.4)$$

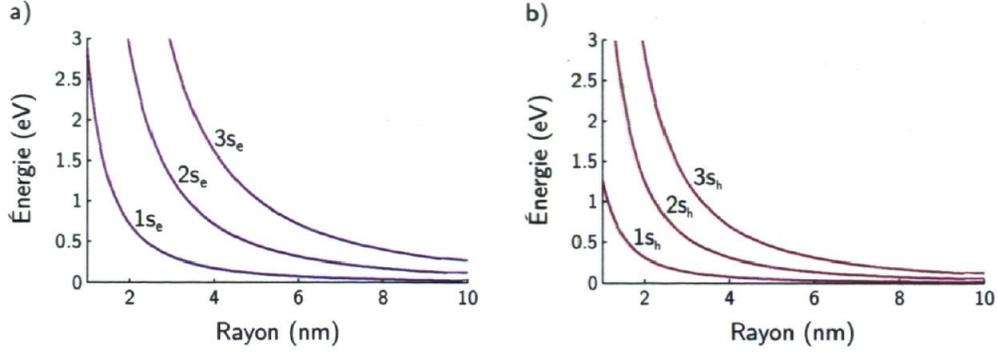


FIGURE 2.1 — Trois premiers niveaux d'énergie calculés pour a) des électrons et b) des trous confinés dans un potentiel sphérique infini. Paramètres utilisés : $m_e^* = 0.13m_0$ et $m_h^* = 0.30m_0$, où m_0 est la masse de l'électron dans le vide.

ϕ selon $\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = \psi_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$. De plus, les états s , correspondant aux états avec $\ell = 0$, ont une symétrie sphérique, d'où $Y_{0,0}(\theta, \phi) = \text{constante}$. On a alors, avec $\psi_{ns} \equiv \psi_{n,0}$, une équation aux valeurs propres pour la coordonnée radiale seulement

$$H\psi_{ns}(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right] \psi_{ns}(r) = \epsilon_{ns} \psi_{ns}(r), \quad (2.6)$$

où $\epsilon_{ns} \equiv \epsilon_{n,0}$.

L'équation 2.6 est résolue afin de calculer les états ϵ_{ns} des quasi-particules uniques confinées dans un cQD. Lorsque le potentiel de confinement prend la forme

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq a, \\ \infty & r > a, \end{cases} \quad (2.7)$$

où a est le rayon du cQD, les niveaux d'énergie $\epsilon_{ns_{e,h}}$ sont donnés par [28]

$$\epsilon_{ns_{e,h}} = \frac{\hbar^2(n\pi)^2}{2m_{e,h}^*a^2}. \quad (2.8)$$

La variation des niveaux d'énergie avec le rayon du cQD est illustrée à la figure 2.1.

Les calculs précédents des énergies des niveaux des électrons et des trous dus au confinement quantique est fait par rapport aux bords de bandes de conduction et de valence respectivement. Or, dans un semiconducteur, ces deux bandes sont énergétiquement séparées par une bande interdite d'une largeur E_g .

En théorie des perturbations au premier ordre, les états excitoniques $(n_h, \ell_h, n_e, \ell_e)$ sont composés de l'interaction coulombienne d'un électron dans l'état (n_e, ℓ_e) et d'un trou dans l'état (n_h, ℓ_h) . Dans les cQD, la contribution du potentiel de confinement quantique est souvent plus importante que celle de l'interaction coulombienne, à l'inverse des

points quantiques latéraux qui ont généralement une taille beaucoup plus importante. En effet, la contribution du confinement quantique sur les énergies des états varie en a^{-2} alors que celle de l'interaction coulombienne varie en a^{-1} . Dans les deux cas, la longueur caractéristique est le rayon de Bohr de l'exciton [20]. On distingue donc les cas de confinement fort $a \ll a_B$ et faible $a \gg a_B$.

Dans le cas du confinement fort, on considère, dans le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre, que l'énergie de l'état excitonique $(n_h, \ell_h, n_e, \ell_e)$ est donnée par

$$\epsilon_{n_h, \ell_h, n_e, \ell_e} = E_g + \epsilon_{n_e, \ell_e} + \epsilon_{n_h, \ell_h} + \Delta\epsilon_{n_h, \ell_h, n_e, \ell_e}, \quad (2.9)$$

où $\Delta\epsilon_{n_h, \ell_h, n_e, \ell_e}$ est l'énergie de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou dans les états (n_e, ℓ_e) et (n_h, ℓ_h) . Pour un potentiel de confinement sphérique infini, $\Delta\epsilon_{1s_h 1s_e} \approx -1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon a}$ [28] et ainsi

$$\epsilon_{1s_h 1s_e} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon a}, \quad (2.10)$$

où μ est la masse réduite de l'exciton. Puisque $|\Delta\epsilon_{1s_h 1s_e}|/Ry^* = 3.572(a_B/a) \gg 1$, l'interaction coulombienne est plus importante dans un cQD en confinement fort que dans un semiconducteur massif.

En confinement faible, l'exciton est plutôt considéré comme une particule de masse $M = m_e^* + m_h^*$ dans un potentiel coulombien. On obtient alors [28]

$$\epsilon_{n_s h n_s e} = E_g + \frac{\hbar^2 (n\pi)^2}{2Ma^2} - \frac{Ry^*}{n^2}. \quad (2.11)$$

La limite $a \rightarrow \infty$ donne l'énergie des états excitoniques dans un semiconducteur massif. La figure 2.2 compare pour le premier état excitonique $1s_h 1s_e$ les valeurs de $E_g + \epsilon_{1s_e} + \epsilon_{1s_h}$ et de $\epsilon_{1s_h 1s_e}$ en confinements fort et faible. Les expressions en confinements fort et faible sont respectivement valides à l'extrême gauche et à l'extrême droite de la ligne correspondant au rayon de Bohr de l'exciton $a_B = 4.8$ nm.

Comme il sera vu à la prochaine section, les paramètres utilisés dans les derniers calculs sont ceux du sélénium de cadmium (CdSe). Ce semiconducteur est celui composant les cQD utilisés dans cette étude. Avec des rayons allant de 1.4 nm à 2.1 nm pour un rayon de Bohr de l'exciton $a_B = 4.8$ nm, le régime de confinement fort sera donc considéré à partir de maintenant.

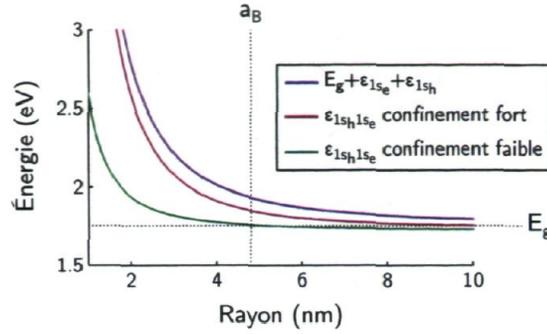


FIGURE 2.2 – Calcul de $E_g + \epsilon_{1s_e} + \epsilon_{1s_h}$ (sans interaction coulombienne) et de $\epsilon_{1s_h 1s_e}$ en confinements fort et faible pour le premier état excitonique $1s_h 1s_e$. La largeur de bande interdite et le rayon de Bohr de l'exciton correspondants aux paramètres utilisés sont indiqués. Paramètres utilisés : $E_g = 1.75$ eV, $m_e^* = 0.13m_0$, $m_h^* = 0.30m_0$ et $\epsilon = 6.23\epsilon_0$.

Semiconducteur	E_g eV	m_e^* m_0	m_h^* m_0	a_B nm	Ry^* meV
CdSe	1.75	0.13	0.3	4.8	16
CdS	2.50	0.15	0.53	2.6	28

TABLE 2.1 – Paramètres pour le CdSe et le CdS. Tous les paramètres sont tirés de la référence [27], sauf les masses effectives des trous m_h^* qui sont tirées de la référence [31].

2.1.2 Points quantiques de semiconducteurs II-VI

Les cQD utilisés dans cette étude sont composés de semiconducteurs binaires d'éléments des groupes II et VI, soit le CdSe et le sulfure de cadmium (CdS). La table 2.1 présente quelques paramètres importants pour ces deux semiconducteurs. Il est possible dans le cas du CdSe de modifier, grâce au confinement quantique, la longueur d'onde de la photoluminescence des cQD afin de couvrir tout le spectre visible avec des cQD de différentes tailles [30].

Les nanocristaux sont enrobés de molécules organiques leur permettant de rester en suspension colloïdale dans un solvant non polaire. Ces ligands, possédant une largeur de bande interdite beaucoup plus grande que celle du cQD, permettent aussi de passiver la surface des cQD par leur liaison aux atomes à la surface, éliminant ainsi les niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite du cQD [30]. En effet, les atomes à la surface des nanocristaux possèdent des atomes voisins manquants, causant la formation de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite du semiconducteur composant le cQD. De plus, les cQD ont généralement une taille de quelques nanomètres seulement et ainsi une grande proportion des atomes sont à la surface. Il sera vu à la prochaine section que malgré la passivation faite par les ligands, les cQD de CdSe sont très sensibles à

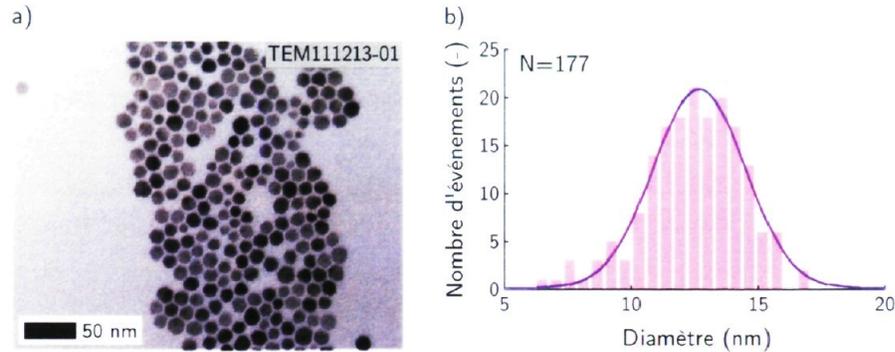


FIGURE 2.3 – a) Image TEM de cQD de CdSe/CdS à coquille épaisse synthétisés à partir de coeurs de CdSe de 2.7 nm de diamètre moyen. b) Histogramme du diamètre de 177 particules de l'image en a) et régression gaussienne donnant un diamètre moyen de 12.7 nm et un écart-type de 1.8 nm pour les cQD.

leur environnement, ce qui se manifeste dans certaines de leurs propriétés optiques.

Les cQD de CdSe sont synthétisés par la réaction de nucléation-croissance de précurseurs de cadmium et de sélénium dans un solvant organique. En contrôlant la température et le temps de réaction, il est possible de contrôler la taille moyenne des cQD [32]. Afin d'améliorer les propriétés des cQD de CdSe, il est possible de croître sur ceux-ci un autre semiconducteur. Pour la présente étude, le CdS est utilisé comme coquille sur des coeurs de CdSe afin de constituer des cQD de type coeur-coquille CdSe/CdS. Le rôle de la coquille est de fournir aux atomes à la surface du coeur de CdSe un environnement cristallin minisant les défauts. Dans un système coeur-coquille, la surface en contact avec l'environnement est alors amenée à la surface de la coquille au lieu de celle du coeur. Puisque la coquille n'est généralement que de quelques monocouches d'épaisseur, la surface est tout de même proche du coeur et celui-ci reste donc sensible à son environnement.

Pour synthétiser des cQD de CdSe/CdS, des précurseurs de cadmium et de soufre sont ajoutés en des quantités définies à un milieu réactionnel contenant les cQD de CdSe. En ajustant les quantités de façon à croître une seule demi-monocouche de CdS à la fois, la croissance de la coquille se fait épitaxialement sur le coeur de CdSe. Cette méthode de synthèse de cQD coeur-coquille se nomme SILAR (*Successive ion layer adsorption and reaction*) [33, 34]. La figure 2.3 a) montre une image par microscopie électronique en transmission (*Transmission electron microscopy*, TEM) de cQD CdSe/CdS à coquille épaisse composée de quinze monocouches de CdS. La forme des cQD n'est pas parfaitement sphérique et présente des facettes, ce qui est une indication que la croissance épitaxiale de la coquille se fait préférentiellement sur certains plans cristallins des nanocristaux.

Afin de conserver les propriétés des cQD dues au confinement quantique, la coquille doit être constituée d'un semiconducteur de largeur de bande interdite plus grande que celle du coeur^{iv}. C'est le cas du système CdSe/CdS, comme le montre la table 2.1. De plus, les paramètres de maille ne sont généralement pas les mêmes pour les semiconducteurs constituant le coeur et la coquille. Alors que cette différence de paramètres de maille est utilisée pour la croissance des points quantiques auto-assemblés, celle-ci peut causer des effets indésirables sur les propriétés des cQD [35, 36]. Il est alors important de choisir le semiconducteur de la coquille afin de minimiser le stress appliqué sur le coeur par l'ajustement des deux réseaux cristallins. Alors que les paramètres de maille du CdSe et du CdS ne diffèrent que de 3.9%, ceux du CdSe et du sulfure de zinc (ZnS) diffèrent de plus de 12%, ce qui crée des défauts à l'interface entre le coeur et la coquille [36].

2.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des cQD font intervenir l'absorption ou l'émission de photons. L'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ et de vecteur d'onde \mathbf{k} permet d'amener un électron de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction et ainsi de créer un exciton d'énergie $\epsilon_{n_h, \ell_h, n_e, \ell_e}$. Ce processus respecte la conservation de l'énergie $\hbar\omega = \epsilon_{n_h, \ell_h, n_e, \ell_e}$, la conservation de la quantité de mouvement $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ainsi que certaines règles de sélection^v. Donc, puisque la grandeur du vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda \rightarrow 0$ pour un photon visible, les transitions optiques se font verticalement ($\Delta\mathbf{k} = 0$) dans la structure de bande $E(\mathbf{k})$. De plus, puisque le CdSe et le CdS sont des semiconducteurs où la largeur de la bande interdite est minimale au point Γ à $\mathbf{k} = 0$, la recombinaison des excitons se fait en ce point.

2.2.1 Absorption

Dans un semiconducteur massif, un électron de la bande de valence peut être amené à la bande de conduction par l'absorption d'un photon dont l'énergie correspond à l'énergie des états excitoniques $E_g - Ry^*/n^2$ [28]. Lorsque l'énergie du photon est supérieure à E_g , l'absorption est toujours possible puisque les bandes possèdent un continuum

iv. De plus, l'alignement des bandes doit être de type I afin de confiner à la fois les électrons et les trous. Voir la sous-section 2.3.3 pour plus de détails.

v. En général, pour une transition dipolaire, on doit avoir $\Delta J = \pm 1$, où J est le moment cinétique total.

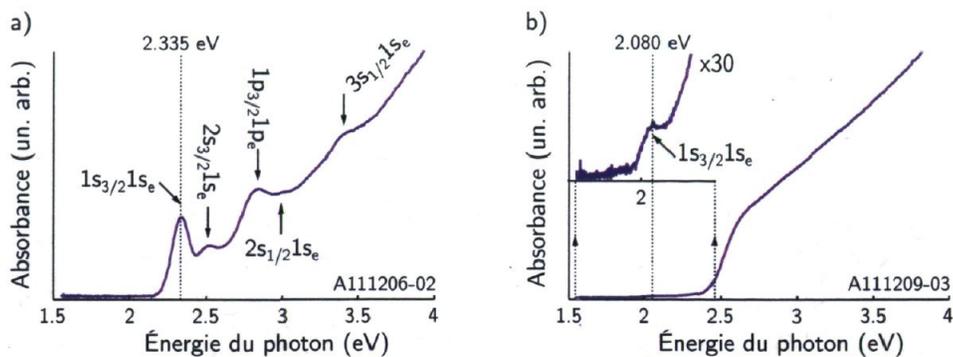


FIGURE 2.4 – a) Spectre d'absorption d'un ensemble de cQD de CdSe d'un rayon a moyen de 1.4 nm avec transitions indiquées suivant la référence [37]. b) Spectre d'absorption d'un ensemble de cQD de CdSe/CdS à coquille épaisse de 15 monocouches de CdS. En encart, un agrandissement vertical permet de voir le niveau $1s_{3/2}1s_e$. L'augmentation de l'absorption à plus haute énergie est causée par l'absorption de photons par un quasi-continuum de niveaux non résolus [37].

d'états. Dans le cas d'un cQD, le confinement quantique cause la discrétisation des états dans la bande de valence et dans la bande de conduction. Ainsi, l'absorption d'un photon ne se fait qu'aux niveaux excitoniques du cQD même si le photon possède une énergie supérieure à E_g .

La figure 2.4 a) montre le spectre d'absorption d'un ensemble de nos cQD de CdSe en solution. Les niveaux excitoniques (n_h, l_h, n_e, l_e) sont identifiés suivant la référence [37], où les niveaux p et d , correspondant à $\ell = 1$ et $\ell = 2$ respectivement, sont considérés. De plus, les différentes bandes de valence, correspondant aux trous lourds et légers de moments angulaires $j = 3/2$ et $j = 1/2$ respectivement, sont considérées. Ainsi, une transition est identifiée $(n_{3/2}, l_{3/2}, n_e, l_e)$ si elle implique la bande de trous lourds et $(n_{1/2}, l_{1/2}, n_e, l_e)$ si elle implique la bande de trous légers.

La largeur finie des niveaux à la figure 2.4 a) est causée par deux types de processus d'élargissement. L'élargissement inhomogène est causé par des mécanismes affectant différemment les cQD de la population, particulièrement leur variation de taille [fig. 2.3 b)] qui change l'énergie des niveaux. L'élargissement homogène est causé quant à lui par des mécanismes élargissant le spectre de chaque cQD de l'ensemble de la même façon, comme l'interaction avec les phonons et le temps de vie radiatif fini des excitons [30]. En général, pour les cQD, les contributions des élargissements homogène et inhomogène sont relativement semblables à température de la pièce. Par contre, en diminuant la température, la contribution de l'élargissement homogène devient négligeable et l'élargissement inhomogène domine alors.

La figure 2.4 b) montre le spectre d'absorption de cQD coeur-coquille de CdSe/CdS à coquille épaisse. Avec des rayons moyens de 1.4 nm pour les coeurs de CdSe et de 6.4 nm pour les cQD coeur-coquille [fig. 2.3], environ 99% du nanocrystal est composé de CdS. Le spectre d'absorption est alors dominé par l'absorption du CdS massif à partir d'environ 2.50 eV, soit la largeur de bande interdite du CdS. Le premier niveau $1s_{3/2}1s_e$ du cQD est par contre distingué dans l'encart de la figure 2.4 b).

L'énergie $\epsilon_{1s_{3/2}1s_e}$ du premier niveau excitonique passe de 2.335 eV avant la croissance de la coquille à 2.080 eV pour les cQD coeur-coquille. Ceci s'explique en partie par la réduction du confinement dans le système CdSe/CdS [33]. En effet, l'énergie de confinement des électrons et des trous dans le coeur pour les cQD de CdSe/CdS est d'environ 0.33 eV et 0.42 eV respectivement [38]. Avec un potentiel de confinement d'une hauteur fini (confinement fini), les fonctions d'onde des quasi-particules peuvent partiellement s'étendre à l'extérieur du coeur, correspondant ainsi à un cQD dont le rayon effectif est plus grand et donc une énergie $\epsilon_{1s_{3/2}1s_e}$ plus petite. Le rôle du confinement sera plus amplement discuté à la section 2.3 à l'aide d'un modèle de confinement quantique fini.

2.2.2 Photoluminescence

La recombinaison d'un exciton dans un cQD peut se faire radiativement par l'émission d'un photon ou non-radiativement avec l'émission de phonons par exemple. La luminescence réfère en général à la recombinaison radiative des excitons alors que la photoluminescence (PL) réfère plus spécifiquement à celle des excitons créés par absorption de photons.

La figure 2.5 montre le spectre de PL des mêmes coeurs de CdSe que ceux de la figure 2.4 a). Comparativement au spectre d'absorption, un seul niveau est généralement observé en PL. En effet, la relaxation non radiative des états excités jusqu'à l'état excitonique fondamental $1s_{3/2}1s_e$ est très rapide. Les chemins de recombinaison non radiative ont comme principale origine les défauts à la surface des nanocristaux, qui agissent alors comme pièges pour les quasi-particules [30]. Dans le cas des points quantiques auto-assemblés, plusieurs niveaux excitoniques et multiexcitoniques sont observés en PL [39, 40]. En effet, ces derniers sont généralement encapsulés dans une matrice semiconductrice épaisse et ne présentant que très peu de défauts, ce qui les protège des pièges de surface [30].

À la figure 2.5, l'énergie du maximum de PL est décalé du premier niveau en absorption d'environ 60 meV. Dans le cas des cQD de CdSe, ce déplacement est causé par

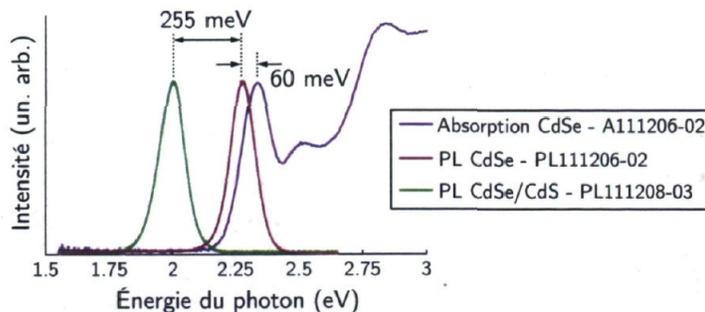


FIGURE 2.5 – Spectre d’absorption et de PL des cQD de CdSe et spectre de PL des cQD de CdSe/CdS à coquille épaisse. Les déplacements de Stokes des coeurs et des coeur-coquilles sont respectivement d’environ 60 meV et 80 meV. Le spectre d’absorption des coeurs de CdSe est le même que celui de la figure 2.4.

la présence d’un exciton à plus basse énergie qui n’apparaît pas en absorption [41]. Le spectre de PL des cQD coeur-coquille est aussi montré à la figure 2.5. Le changement de l’énergie de la PL dû à la croissance de la coquille peut s’expliquer, comme pour l’absorption, par la réduction du confinement des électrons et des trous. Le choix du semiconducteur de la coquille permet donc aussi, pour des coeurs de taille donnée, de modifier l’énergie d’émission. En effet, à la figure 1, des coquilles en alliages de CdS et de ZnS étaient utilisées afin de modifier l’émission des cQD du vert (ZnS) au rouge (CdS) en passant par le orange ($\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$) [36].

L’étude de cQD uniques, à l’aide de solutions très diluées minimisant l’agrégation, permet d’éliminer l’élargissement inhomogène de la transition. Les cQD uniques sont habituellement étudiés en PL puisque les mesures en absorption sur des nanocristaux uniques sont expérimentalement très difficiles^{vi}. L’intensité de PL de cQD uniques change temporellement entre des états lumineux [fig. 2.6 a)] et des états sombres [fig. 2.6 b)], comme le montre la trace temporelle de la figure 2.6 c). Ce phénomène possède une distribution statistique en loi de puissance de la durée des états [42, 43], similaire au bruit télégraphique observé dans d’autres systèmes [44–46]. L’origine de ce phénomène a longtemps été débattue dans la littérature [43, 47], mais de nouvelles mesures expérimentales semblent confirmer que les états sombres sont causés par des charges capturées dans des états de piège du cQD [48–50]. En effet, dans les cQD CdSe/CdS à coquille épaisse avec peu de défauts cristallins, le clignotement est réduit par l’éloignement de ces pièges de surface de l’exciton confiné [35, 51, 52].

vi. En effet, dans une expérience en transmission, l’absorption d’un faisceau lumineux par un cQD unique correspond à une très faible diminution du signal d’excitation ($1 - \iota$). En PL, le signal est aussi petit (ι), mais il est alors comparé à un signal encore plus faible (ϵ , où $\epsilon \rightarrow 0$ et ainsi $\iota \gg \epsilon$). Bref, il est plus facile de mesurer une déviation par rapport à ϵ ($\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\iota}{\epsilon}$) que par rapport à 1 ($\frac{1-\iota}{1}$).

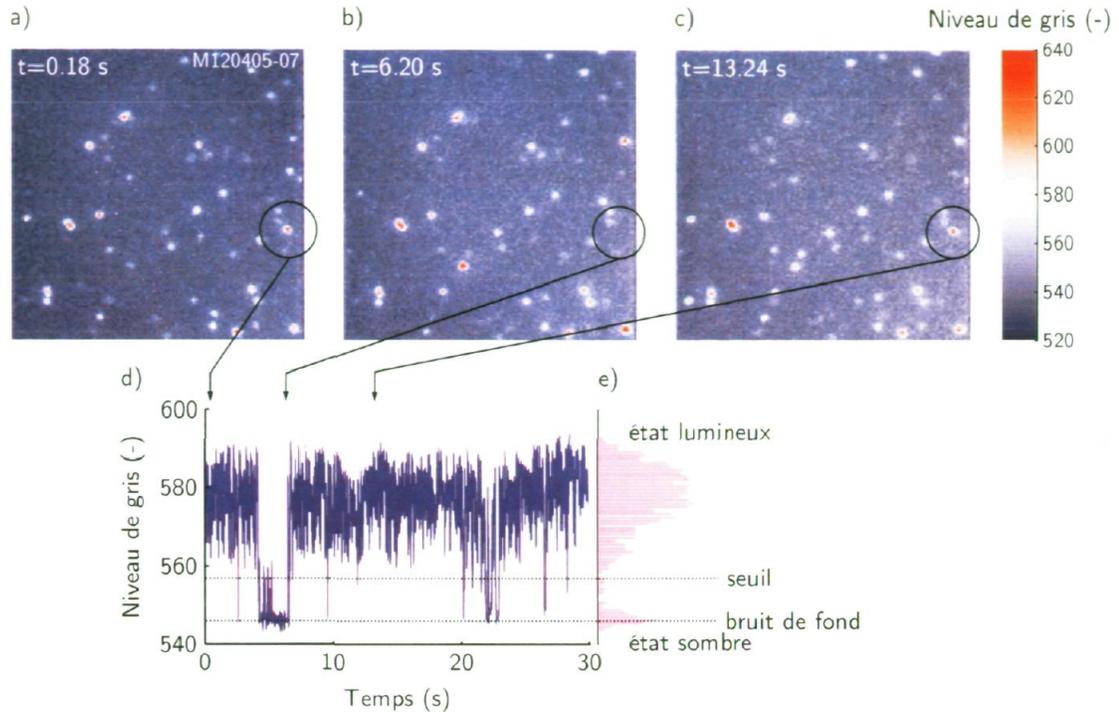


FIGURE 2.6 – Image en microscopie de photoluminescence montrant quelques cQD uniques de CdSe/CdS à coquille épaisse durant un état lumineux [a) et c)] et sombre [b)] du cQD encerclé. d) Trace temporelle de l'intensité de PL de ce cQD. Le niveau de seuil, correspondant à trois écarts-types au-dessus du bruit de fond, permet de discriminer les états sombres et lumineux. e) Histogramme de l'intensité de PL montrant une distribution bimodale correspondant aux états lumineux et sombres d'un seul cQD.

La spectroscopie optique en PL de cQD uniques à basse température permet en plus de réduire l'élargissement homogène dû aux phonons [30]. La figure 2.7 montre l'évolution temporelle d'un spectre d'un cQD unique à $T = 11 \text{ K}$ ^{vii}. En plus du clignotement, l'énergie d'émission change aussi dans le temps. Les changements se produisant à l'intérieur du temps d'intégration d'une mesure ont alors un impact sur la forme du spectre mesuré [53,54]. Le clignotement et les changements de l'énergie d'émission sont probablement corrélés [55,56]. La spectroscopie optique d'un cQD sur lequel le contrôle de la charge sera fait par blocage de Coulomb permettrait d'étudier d'éventuelles corrélations entre les charges excédentaires et les propriétés optiques.

vii. À cette température, $k_B T \ll \hbar \omega_{LO}$, où $\hbar \omega_{LO} = 26 \text{ meV}$ est l'énergie du phonon longitudinal optique dans le CdSe [27]. Ainsi, l'élargissement homogène de la transition est diminué en réduisant l'absorption de phonons.

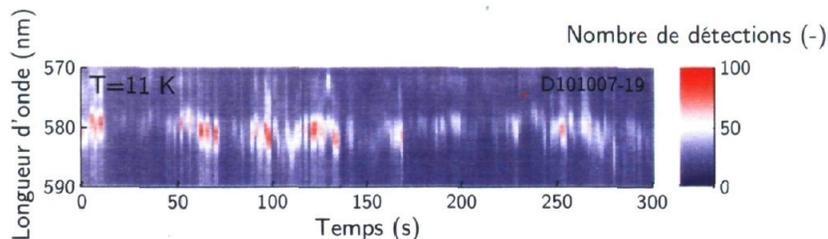


FIGURE 2.7 – Évolution temporelle du spectre d'un cQD unique à $T = 11$ K montrant, en plus du clignotement, un changement de la longueur d'onde d'émission.

2.3 Modèle de confinement fini

Afin d'étudier l'effet de l'environnement sur le spectre de confinement des cQD ainsi que les cQD coeur-coquille, un modèle de confinement fini est considéré. Un tel modèle utilisant l'approximation des masses effectives est présenté à la référence [29], où le potentiel de confinement $V(r)$ est quelconque mais la masse effective m^* est constante. Un modèle où la masse dépend de la position doit être utilisé afin d'étudier les hétérostructures formées de semiconducteurs de masses effectives différentes. La distinction des différents paramètres pour les électrons et les trous par les indices e et h est implicite dans cette section afin d'alléger l'écriture.

2.3.1 Modèle théorique

On considère un modèle dans lequel le potentiel de confinement $V(r)$ et les masses effectives $m^*(r)$ pour chacune des quasi-particules sont donnés par

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a, \\ V_0, & a < r \leq a + t, \\ \infty, & r > a + t \end{cases} \quad (2.12)$$

$$m^*(r) = \begin{cases} m_c^*, & r \leq a, \\ m_s^*, & a < r \leq a + t, \end{cases} \quad (2.13)$$

où m_c^* et m_s^* sont respectivement les masses effectives dans le coeur et la coquille alors que t correspond à l'épaisseur de la coquille. Le modèle présenté est une généralisation du cas où $t \rightarrow \infty$ considéré à la référence [31] alors que les résultats de la sous-section 2.1.1 correspondaient au cas où $t = 0$. Un paramètre t fini permet de tenir compte de la délocalisation des quasi-particules dans la coquille. La figure 2.8 présente un schéma du potentiel de confinement décrit par l'équation 2.12.

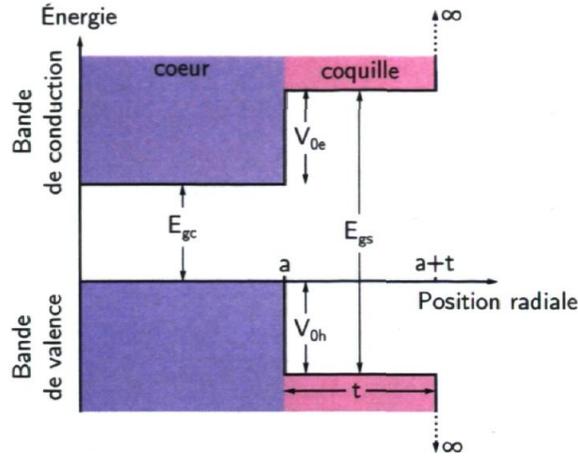


FIGURE 2.8 – Structure du potentiel de confinement considérée dans le modèle présenté et correspondance de chacune des régions dans le cas des cQD cœur-coquille. Les semiconducteurs du cœur et de la coquille ont respectivement des largeurs de bande interdite de E_{gc} et E_{gs} . Les électrons et les trous sont confinés dans le cœur par des barrières d’une hauteur de V_{0e} et V_{0h} respectivement, avec $V_{0e} + V_{0h} = E_{gs} - E_{gc}$. La distribution de $E_{gs} - E_{gc}$ entre V_{0e} et V_{0h} dépend de l’alignement des bandes de conduction et de valence de l’hétérostructure considérée [38].

À partir de l’équation 2.6 et des définitions de $V(r)$ et $m^*(r)$, il est possible d’écrire séparément les équations aux valeurs propres dans le cœur et dans la coquille

$$\frac{d^2\psi_{ns}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_{ns}(r)}{dr} + k_c^2\psi_{ns}(r) = 0, \quad r \leq a, \quad (2.14)$$

$$\frac{d^2\psi_{ns}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_{ns}(r)}{dr} - k_s^2\psi_{ns}(r) = 0, \quad a < r \leq a + t, \quad (2.15)$$

où $k_c^2 \equiv 2m_c^*\epsilon_{ns}/\hbar^2$ et $k_s^2 \equiv 2m_s^*(V_0 - \epsilon_{ns})/\hbar^2$, ce qui peut être remanié sous la forme

$$m_s^*k_c^2 + m_c^*k_s^2 = \frac{2m_c^*m_s^*V_0}{\hbar^2}. \quad (2.16)$$

Les solutions de ces équations sont respectivement les fonctions de Bessel sphériques de première et troisième espèces d’ordre zéro

$$\psi_{ns}(r) = \begin{cases} A \left(\frac{\sin(k_c r)}{k_c r} \right), & r \leq a, \\ -A \left(\alpha \frac{e^{-k_s r}}{k_s r} + \beta \frac{\sinh(k_s r)}{k_s r} \right), & a < r \leq a + t, \\ 0, & r > a + t. \end{cases} \quad (2.17)$$

La constante A est déterminée par la normalisation de la fonction d’onde radiale $\psi_{ns}(r)$

$$\int_0^\infty dr r^2 \psi_{ns}^*(r) \psi_{ns}(r) = 1. \quad (2.18)$$

L'énergie ϵ_{ns} et les constantes α et β sont quant à elles déterminées par les conditions frontières du problème. La condition limite de BenDaniel-Duke est utilisée à l'interface entre le coeur et la coquille afin de conserver la densité du courant de probabilité [57]

$$\frac{1}{m_c^* \psi_{ns}(r)} \frac{d\psi_{ns}(r)}{dr} \Big|_{r \rightarrow a^-} = \frac{1}{m_s^* \psi_{ns}(r)} \frac{d\psi_{ns}(r)}{dr} \Big|_{r \rightarrow a^+}. \quad (2.19)$$

La condition limite entre la coquille et l'extérieur du cQD est quant à elle simplement donnée par

$$\psi_{ns}(r) \Big|_{r \rightarrow (a+t)^-} = 0. \quad (2.20)$$

Cette relation permet de relier les constantes α et β .

À l'aide de ces conditions limites et en définissant $x \equiv k_c a$, on obtient l'équation $\xi(x_n) = 0$ où $\xi(x)$ et $\zeta(x)$ sont donnés par

$$\xi(x) \equiv x \cot x - 1 + \left(\frac{m_c^*}{m_s^*} \right) \left[\frac{e^{-\zeta(x)} (\zeta(x) + 1) + e^{\zeta(x)} (\zeta(x) - 1) e^{-2\zeta(x) \frac{a+t}{a}}}{e^{-\zeta(x)} + e^{\zeta(x)} e^{-2\zeta(x) \frac{a+t}{a}}} \right] \quad (2.21)$$

et

$$\zeta(x) \equiv \sqrt{\left(\frac{m_s^*}{m_c^*} \right) \left[\frac{2m_c^* a^2 V_0}{\hbar^2} - x^2 \right]} = k_s a. \quad (2.22)$$

Les différentes solutions x_n pour lesquelles $\xi(x_n) = 0$ sont reliées aux énergies ϵ_{ns} par

$$\epsilon_{ns} = \frac{\hbar^2 x_n^2}{2m_c^* a^2}. \quad (2.23)$$

En comparant avec l'équation 2.8, on voit que $x_n = n\pi$ pour un confinement infini. En prenant la limite $t \rightarrow \infty$ de l'équation 2.21, on obtient simplement [31]

$$\xi(x) = x \cot x - 1 + \left(\frac{m_c^*}{m_s^*} \right) (\zeta(x) + 1). \quad (2.24)$$

Cette limite correspond à une coquille infinie, qui sera discutée plus en détail à la prochaine sous-section.

Ces énergies ont été calculées dans l'approximation de particules indépendantes, mais les excitons confinés dans l'espace restreint d'un cQD impliquent une interaction coulombienne non négligeable. L'énergie $\Delta\epsilon_{ns_h ns_e}$ de cette interaction coulombienne entre l'électron et le trou est calculée dans le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre [31, 58]

$$\Delta\epsilon_{ns_h ns_e} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^\infty dr_h r_h |\psi_{ns_h}^2(r_h)| \int_0^{r_h} dr_e r_e^2 |\psi_{ns_e}^2(r_e)|. \quad (2.25)$$

Pour la limite d'un confinement infini, on obtient $\Delta\epsilon_{1s_h 1s_e} = -1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon a}$, le résultat présenté à la sous-section 2.1.1 [58]. Dans ce modèle de confinement fini, l'énergie de l'état excitonique $ns_h ns_e$ est ainsi donnée par

$$\epsilon_{ns_h ns_e} = E_{gc} + \epsilon_{ns_e} + \epsilon_{ns_h} + \Delta\epsilon_{ns_h ns_e}, \quad (2.26)$$

où les énergies des quasi-particules uniques sont données par l'équation 2.23. Les fonctions d'ondes $\psi_{ns}(r)$ sont quant à elles données par l'équation 2.17, où les constantes k_c , k_s , A , α et β peuvent être trouvées connaissant x_n .

2.3.2 Résolution numérique et cas limites

Les valeurs de x_n satisfaisant $\xi(x_n) = 0$ doivent être trouvées numériquement puisque cette équation est transcendante. La résolution numérique est réalisée à l'aide du logiciel *Matlab* (NumcQDs2). Le schéma de résolution numérique utilisé pour trouver les zéros de $\xi(x)$ calcule $\xi(x_i)$ à différentes valeurs x_i discrètes et interpole la solution x_n entre les points x_j et x_{j+1} définis par

$$\xi(x_j) \geq 0 \quad \text{et} \quad \xi(x_{j+1}) \leq 0. \quad (2.27)$$

Graphiquement, les zéros et les divergences de $\xi(x)$ peuvent être respectivement représentés comme des pics d'amplitudes positives et négatives dans le graphique de $-\log(|\xi(x)|)$ en fonction de x , où $x = \{x_i\}$.

Le modèle présenté a été développé indépendamment comme une généralisation de la référence [31], sans toutefois être nécessairement totalement original. En effet, un modèle similaire est utilisé dans la référence [59], où le potentiel de confinement est celui donné par l'équation 2.12. Toutefois, le changement de masse effective entre les différentes régions n'est pas pris en compte et l'interaction coulombienne est traitée dans le cas d'un confinement infini. Ainsi, à défaut de comparaison avec d'autres références, le modèle présenté doit d'abord être vérifié avec certains cas limites et résultats expérimentaux.

À la figure 2.9, les cas limites du confinement infini ($t \rightarrow 0$) et de la coquille infinie ($t \rightarrow \infty$) sont respectivement comparés aux équations analytiques de la sous-section 2.1.1 et aux résultats de la référence [31] pour les cQD de CdSe. Le calcul de la figure 2.9 b) utilise un confinement d'une hauteur de 1.63 eV pour les électrons et les trous, ne correspondant pas à une coquille semiconductrice, mais plutôt à un environnement infini de ligands de largeur de bande interdite de 5 eV entourant les cQD [31].

Les points expérimentaux de la figure 2.9 b), tirés des références [32] et [60], permettent d'établir une courbe d'étalonnage. Celle-ci permet, à l'aide d'un spectre d'ab-

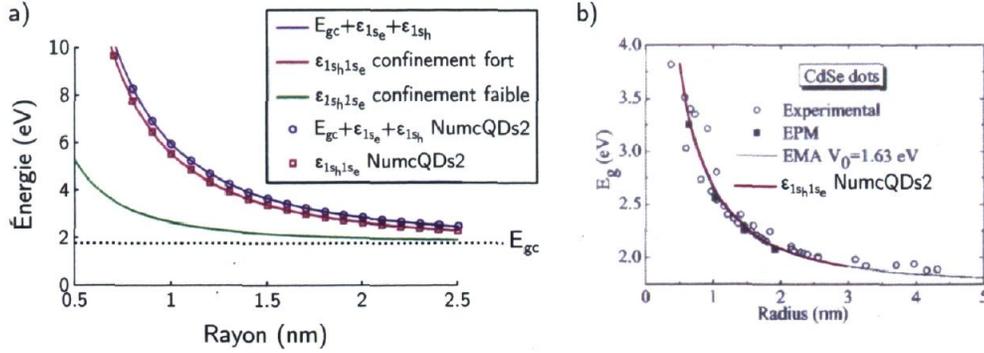


FIGURE 2.9 – a) Comparaison du calcul de $E_{gc} + \epsilon_{1s_e} + \epsilon_{1s_h}$ et de $\epsilon_{1s_h1s_e}$ de NumcQDs2 et des résultats analytiques des équations 2.8 et 2.10. Paramètres utilisés : $E_{gc} = 1.75$ eV, $m_{ce}^* = 0.13m_0$, $m_{ch}^* = 0.30m_0$, $\epsilon = 6.23\epsilon_0$ et $t = 1$ pm. b) Comparaison du calcul de $\epsilon_{1s_h1s_e}$ de NumcQDs2 et des résultats de la référence [31]. Paramètres utilisés : les mêmes paramètres qu'en a), mais avec $t \rightarrow \infty$, $V_{0e,h} = 1.63$ eV et $m_{se,h}^* = m_0$.

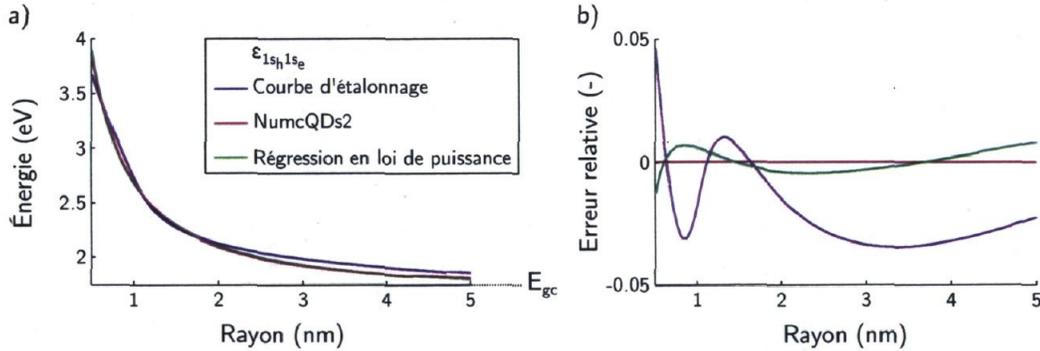


FIGURE 2.10 – a) Comparaison de la courbe d'étalonnage de la référence [60] avec les calculs de NumcQDs2 ainsi qu'une régression en loi de puissance sur les points calculés. Paramètres de la régression : $c_1 = 8.291 \cdot 10^{-11}$ eV \cdot nm $^{-c_2}$, $c_2 = -1.122$ et $c_3 = 1.618$ eV. b) Erreur relative de la courbe de calibration et de la régression par rapport aux calculs de NumcQDs2.

sorption, de déduire le rayon moyen \bar{a} des cQD d'une solution connaissant la longueur d'onde de la première transition excitonique $\lambda_{1s_h1s_e}$. La courbe d'étalonnage $\bar{a}(\lambda_{1s_h1s_e})$ établie à la référence [60] est comparée aux calculs de NumcQDs2 à la figure 2.10 a). Alors que la référence [60] utilise un polynôme d'ordre 4 afin d'obtenir une relation $\bar{a}(\lambda_{1s_h1s_e})$, la figure 2.10 a) présente aussi une régression en loi de puissance $\epsilon_{1s_h1s_e}(\bar{a}) = c_1\bar{a}^{c_2} + c_3$ sur les énergies $\epsilon_{1s_h1s_e}$ calculées par NumcQDs2. L'erreur relative de la courbe d'étalonnage et de la régression en loi de puissance par rapport aux calculs de NumcQDs2 est de moins de 5% pour des cQD de rayons allant de 0.5 nm à 5 nm [fig. 2.10 b)].

Finalement, la méthode de calcul exposée à la référence [29] est utilisée afin de vérifier NumcQDs2 pour des valeurs de t finies. Puisque cette méthode considère seulement des

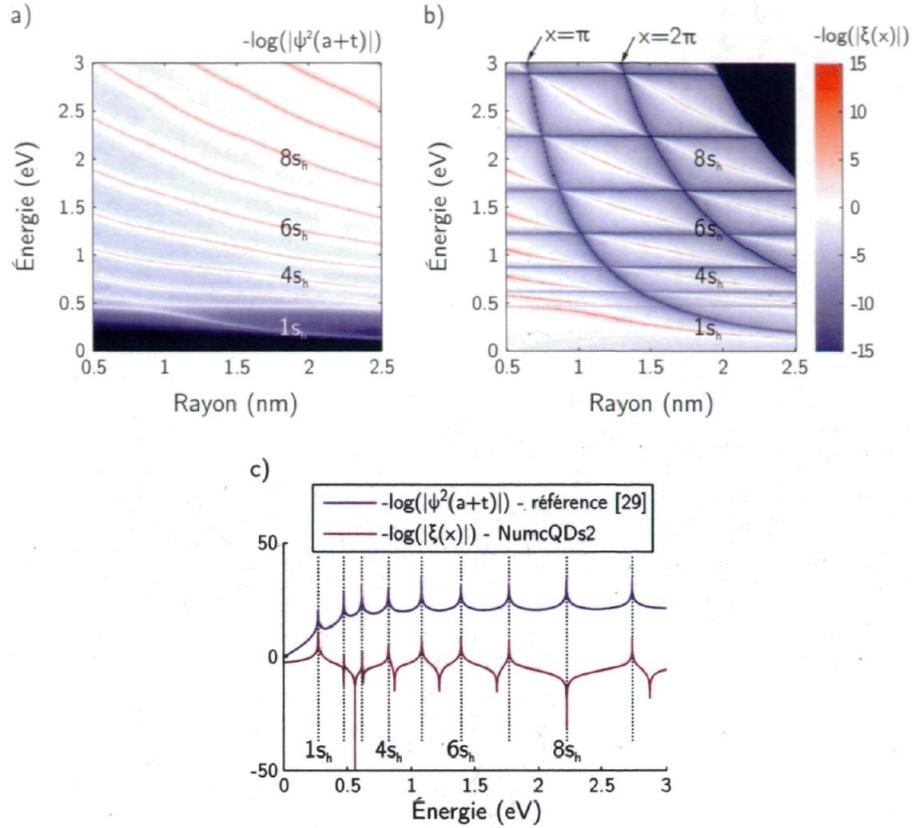


FIGURE 2.11 – a) Calcul de l'énergie des différents états des trous selon la méthode de calcul de la référence [29]. b) Calcul équivalent avec NumcQDs2. c) Comparaison des spectres calculés par les deux méthodes pour un rayon $a = 1.5$ nm. Paramètres utilisés : $E_{gc} = 1.75$ eV, $m_{c,sh}^* = 0.30m_0$, $\epsilon = 6.23\epsilon_0$, $V_{0e} = 0.33$ eV, $V_{0e} = 0.42$ eV et $t = 5$ nm.

variations de potentiel dans l'hétérostructure, la masse effective est choisie constante. Avec cette méthode de calcul, les énergies ϵ_{n_s} des états confinés dans un cQD de rayon a donné correspondent aux énergies pour lesquelles la condition limite $\psi(a + t) = 0$ est respectée. Les différents états sont ainsi représentés par des pics d'amplitudes positives dans le graphe de $-\log(|\psi^2(a + t)|)$ en fonction de l'énergie, comme le montre la figure 2.11 a). Le calcul équivalent avec NumcQDs2 est montré à la figure 2.11 b).

Le calcul de $\xi(x_i)$ par NumcQDs2 est effectué pour plusieurs valeurs de x_i sur un intervalle donné. L'équation 2.23 permet ensuite d'associer une énergie à chaque point dans le plan (a, x) ce qui donne un graphe équivalent à celui de la figure 2.11 a). À la figure 2.11 b), les lignes rouges correspondent aux différents états ns_h alors que les lignes bleues correspondent aux divergences à $x = n\pi$ dues à la cotangente dans $\xi(x)$ ^{viii}. Comme le montre la figure 2.11 c), la position des niveaux énergétiques ns_h est la même

viii. Ces lignes correspondent ainsi aux états ns_h dans le cas du confinement infini.

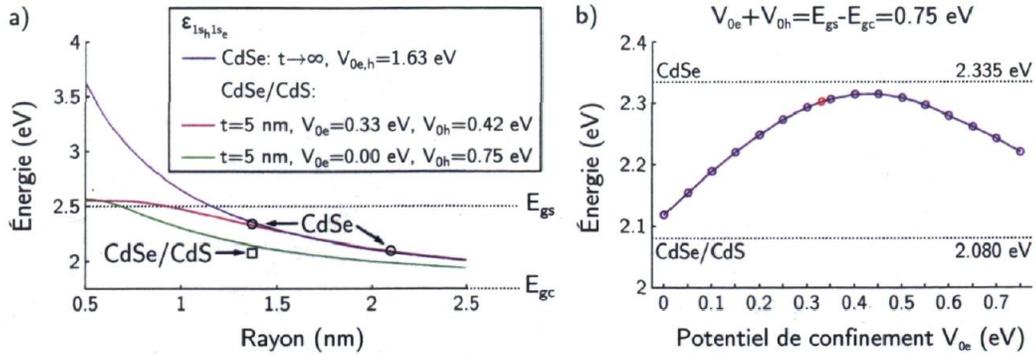


FIGURE 2.12 – Calculs par NumcQDs2 de l'énergie du premier niveau excitonique pour des cQD a) de CdSe et de CdSe/CdS en fonction du rayon a et b) de CdSe/CdS avec $a = 1.37$ nm en fonction du potentiel de confinement des électrons V_{0e} . Les valeurs expérimentales correspondant aux cQD précédemment discutés sont indiquées. Le point rouge de la figure b) correspond à la valeur théorique de $V_{0e} = 0.33$ eV de la référence [38]. Autres paramètres utilisés que ceux de l'encadré : $E_{gc} = 1.75$ eV, $m_{ce}^* = 0.13m_0$, $m_{ch}^* = 0.30m_0$, $m_{se}^* = 0.15m_0$, $m_{sh}^* = 0.53m_0$, $\epsilon = 6.23\epsilon_0$.

dans les deux cas, ce qui confirme que NumcQDs2 fonctionne pour des valeurs de t finies.

2.3.3 Système coeur-coquille CdSe/CdS

La diminution de l'énergie de la première transition due à la croissance d'une coquille de CdS sur des coeurs de CdSe est souvent attribuée de manière qualitative à la perte de confinement de l'électron et du trou [33–35, 51, 61]. Hors, le modèle de confinement fini établi permet justement de calculer le spectre des états des électrons et des trous dû au confinement quantique dans des cQD coeur-coquille de CdSe/CdS. Ceci permet alors de vérifier de manière quantitative l'attribution à la délocalisation des quasi-particules du changement de l'énergie des niveaux excitoniques, lui-même associé à la croissance de la coquille. La figure 2.12 compare l'énergie de l'état excitonique fondamental en fonction du rayon a dans les cas des cQD de CdSe [fig. 2.9 b)] et de CdSe/CdS pour une épaisseur de coquille t de 5 nm.

Nos cQD de CdSe/CdS ont un rayon total $a + t = 6.4$ nm [fig. 2.3 b)]. Ainsi, avec des coeurs de rayon $a = 1.4$ nm, l'épaisseur de la coquille t est de 5 nm. De plus, l'énergie de la première transition $\epsilon_{1sh,1se}$ est de 2.335 eV pour les coeurs de CdSe et de 2.080 eV pour les cQD coeur-coquille [fig. 2.4], tels qu'illustrés par un cercle et un carré respectivement à la figure 2.12 a). La prédiction de NumcQDs2 de la diminution de l'énergie du premier niveau due à la coquille est de 33 meV seulement lorsque les hauteurs de confinement sont respectivement de 0.33 eV et 0.42 eV pour les électrons

et les trous [38, 62]. Cette valeur prédite est dix fois plus faible que la valeur observée d'environ 255 meV.

La figure 2.12 b) présente le calcul de l'énergie du niveau excitonique fondamental pour le système CdSe/CdS en fonction du potentiel de confinement des électrons V_{0e} alors que celui des trous est donné par $E_{gs} - E_{gc} = V_{0e} + V_{0h} = 0.75$ eV. En diminuant le confinement des électrons, il est possible de s'approcher de la valeur de 2.080 eV observée expérimentalement. Par contre, même dans le cas où les électrons ne sont aucunement confinés dans le CdSe par le CdS ($V_{0e} = 0$ eV), la prédiction de NumcQDs2 de 2.117 eV est toujours supérieure à 2.080 eV. Cette différence de 37 meV est par contre comparable aux corrections apportées sur l'énergie de cette transition en considérant la structure fine du premier niveau excitonique dans le CdSe [41].

Un confinement de type II, dans lequel un des potentiels de confinement est négatif, ne peut être considéré dans le modèle établi puisque les fonctionnalités des fonctions d'onde de l'équation 2.17 sont alors incorrectes. Tout de même, il semble que les cQD de CdSe/CdS forment une hétérostructure avec un confinement de type II ou quasi-type II ($V_{0e} \approx 0$), ce qui a déjà été discuté dans la littérature [63–67]. Le cas $V_{0e} = 0$ eV permet par contre d'expliquer en majeure partie le changement de l'énergie de l'état excitonique fondamental par la croissance de la coquille de CdS et ce cas sera ainsi utilisé pour le reste de cette étude.

Chapitre 3

Aspects expérimentaux

Comme il a été mentionné au chapitre 1, l'étude par transport électrique de cQD se fait en connectant ceux-ci à une structure à trois terminaux, dont la source et le drain sont séparés l'un de l'autre d'une distance de l'ordre de la taille d'un cQD, soit quelques nanomètres. Dans ce but, des microstructures sont fabriquées par la combinaison d'un processus de photolithographie et de gravure par faisceau d'ions. Dans ce chapitre, le fonctionnement et le processus de fabrication des deux microstructures utilisées seront d'abord détaillés à la section 3.1. La gravure par faisceau d'ions focalisé des terminaux des dispositifs sera ensuite présentée à la section 3.2. Par la suite, la connexion de cQD dans les nanogaps gravés sera discutée à la section 3.3. Finalement, les montages expérimentaux permettant d'effectuer les mesures de transport seront présentés à la section 3.4.

3.1 Microstructures

3.1.1 Design

Les microstructures *a* et *b* de la figure 3.1 ont chacune quinze terminaux de connexion de 1 mm^2 et une bande centrale de 1 mm de large qui fait office de drain commun, comme le montre la figure 3.1 a). Pour la microstructure *a* [fig. 3.1 b)], le chemin reliant chacun des terminaux de connexion au drain a une largeur de $100 \mu\text{m}$ avec un rétrécissement à $10 \mu\text{m}$ à mi-chemin. C'est dans cette région de $10 \mu\text{m}$ de large que les nanogaps seront gravés. Chacune de ces régions est accompagnée à proximité d'un chemin de $100 \mu\text{m}$ de large qui sert de zone sacrificielle lors de la gravure. La grille pour la microstructure

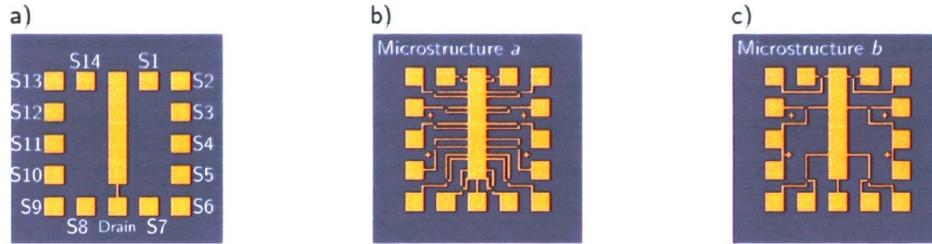


FIGURE 3.1 – a) Identification et emplacement des terminaux. b) Microstructure *a* pour les dispositifs avec grille commune de *p*-Si. c) Microstructure *b* pour les dispositifs avec grilles locales individuelles.

Terminal de connexion	Microstructure	
	<i>a</i>	<i>b</i>
S1 et S14	source	source
S2 et S13		grille
S3 et S12		source
S4 et S11		grille
S5 et S10		<i>p</i> -Si
S6 et S9		source
S7 et S8	grille (<i>p</i> -Si)	grille

TABLE 3.1 – Rôle de chacun des terminaux de connexion pour les microstructures *a* et *b*.

a est le substrat de *p*-Si. Afin d'effectuer un contact électrique au *p*-Si par le dessus de l'échantillon, deux des terminaux de connexion doivent y être connectés. Il sera vu à la section 4.1 que la présence de deux contacts permet de facilement tester ceux-ci. C'est ainsi que la microstructure *a* peut contenir douze SET (douze sources, un drain commun et une grille commune qui utilise deux contacts au *p*-Si).

Pour la microstructure *b* [fig. 3.1 c)], chacun des SET possède sa grille locale. C'est pourquoi deux terminaux de connexion sont nécessaires par SET. Les terminaux de connexion S1, S3, S6, S9, S12 et S14 servent de source alors que les terminaux S2, S4, S7, S8, S11 et S13 servent de grille. Les terminaux S5 et S10 sont utilisés pour faire des connexions au *p*-Si afin de tester les fuites entre les terminaux de connexion et le substrat. La microstructure *b* peut donc contenir six SET (six sources, six grilles, un drain commun et deux contacts au *p*-Si). La table 3.1 résume l'utilité de chacun des terminaux de connexion pour les microstructures *a* et *b*.

Diamètre	76.2 mm
Épaisseur	356 à 406 μm
Orientation	$\langle 100 \rangle$
Dopage	type p (bore)
Résistivité ρ	10 à 20 $\Omega\cdot\text{cm}$
Concentration de dopants N_A	10^{15} cm^{-3}

TABLE 3.2 – Propriétés des gauffres de silicium.

3.1.2 Substrat

Les dispositifs sont fabriqués sur une gaufre de p -Si. La table 3.2 présente les propriétés du silicium utilisé. Une couche de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur est crue thermiquement à la surface des gauffres en chauffant celles-ci à 1050°C sous une atmosphère d'oxygène pendant 80 minutes. Cette couche d'oxyde permet d'isoler électriquement la microstructure du substrat de p -Si. Les gauffres sont ensuite coupées en morceaux de $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ à l'aide d'une scie à fil diamanté. Ces morceaux carrés sont les substrats sur lesquels les microstructures sont fabriquées.

3.1.3 Photolithographie

Une technique de photolithographie est utilisée afin de définir les différents terminaux de l'échantillon. Premièrement, les substrats sont nettoyés en utilisant du savon, de l'acétone, puis de l'isopropanol. Ensuite, un dépôt rotatif de la photorésine positive (Rohm and Haas Electronic Materials, MicropositTM S1813) est effectué sur le substrat à une vitesse de 3000 rotations par minute, donnant une couche d'épaisseur nominale de $1.3 \mu\text{m}$ [fig. 3.2 a)]. La photorésine est cuite sur une plaque chauffante à 110°C pendant 5 minutes.

Par la suite, un aligneur de masque (Karl Suss, MJB3) est utilisé afin d'aligner avec le substrat un masque sur lequel la microstructure désirée est définie. Les parties du substrat non masquées sont exposées à une lumière UV pendant 60 secondes, ce qui modifie chimiquement la photorésine exposée. La bande I à $\lambda = 365 \text{ nm}$ d'une lampe à vapeur de mercure est utilisée comme source UV à une intensité de 10.2 mW/cm^2 . La photorésine exposée est ensuite enlevée chimiquement à l'aide d'un développeur (Shipley, MicropositTM MF-319). Ces deux étapes sont schématisées aux figures 3.2 b) et c).

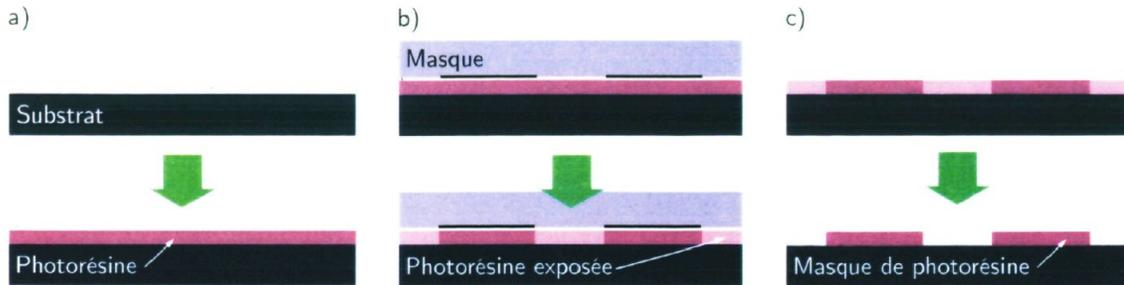


FIGURE 3.2 – a) Dépôt de la photorésine. b) Modification chimique de la photorésine aux endroits exposés à la lumière UV. c) Solubilisation de la photorésine exposée à l'aide d'un développeur.

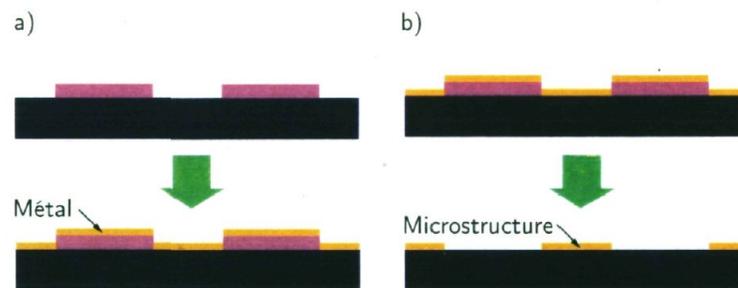


FIGURE 3.3 – a) Dépôt métallique mince de chrome et d'or sur l'ensemble du substrat. b) Solubilisation de la photorésine restante, ne laissant que le métal déposé directement sur le substrat.

Des couches de 5 nm de chrome et de 30 nm d'or sont déposées sous-vide par évaporation thermique sur le substrat en entier, comme le montre la figure 3.3 a). Le chrome sert de couche d'adhésion entre le SiO_2 et l'or. Le métal déposé sur la photorésine est enlevé en dissolvant cette dernière avec de l'acétone alors que le métal déposé directement sur le substrat y reste fixé. Ainsi, la microstructure désirée est définie par ce métal restant, comme indiqué à la figure 3.3 b).

3.1.4 Connexion au substrat

La connexion au p -Si par le dessus de l'échantillon est nécessaire pour les microstructures *a* et *b*. En effet, pour la microstructure *a*, le substrat de p -Si sert de grille aux SET de l'échantillon. De plus, pour les deux types de microstructures, les contacts au p -Si permettent de révéler la présence de fuites de courant entre les terminaux de connexion et le substrat, comme il sera discuté à la section 4.1.

La connexion au substrat par le dessus de l'échantillon se fait à l'aide d'un système

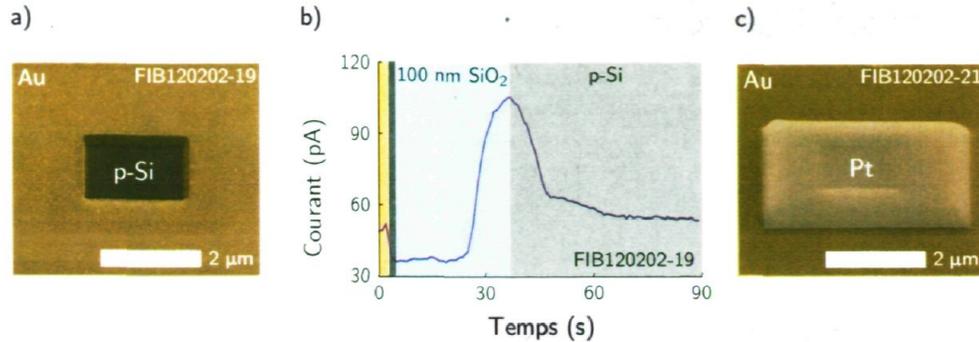


FIGURE 3.4 – a) Image SEM d’une gravure par FIB à travers les dépôts métalliques et la couche de SiO₂. b) Courant de détection au EPM lors de cette gravure. c) Image SEM de la connexion du terminal (Au) au substrat (*p*-Si) à l’aide d’un dépôt de platine guidé par faisceau d’électrons.

SEM/FIB (FEI QuantaTM 3D FEG DualBeamTM). Ce système permet notamment l’observation des dispositifs par microscopie électronique à balayage (*Scanning electron microscopy*, SEM) ainsi que la gravure par faisceau d’ions de gallium focalisé (*Focused ion beam*, FIB). Un faisceau d’ions de 30 pA est utilisé afin de graver un carré de 4 μm² traversant les dépôts métalliques et la couche de SiO₂. La gravure se fait au centre des terminaux de connexion S7 et S8 (microstructure *a*) ou S5 et S10 (microstructure *b*). Comme le montre la figure 3.4 a), le substrat de *p*-Si est alors exposé et l’environnement sous vide du système SEM/FIB empêche la formation de SiO₂.

La figure 3.4 b) montre le courant circulant dans la mise à la terre de l’échantillon (*Endpoint monitor*, EPM) lors de la gravure. L’interface SiO₂/*p*-Si est atteinte lorsque le courant atteint son maximum [68, 69]. De plus, la forme générale de la courbe est caractéristique d’une gravure à travers les couches de l’échantillon, ce qui permet de vérifier rapidement la structure de l’échantillon.

Le système de dépôt de platine guidé par faisceau d’électrons du système SEM/FIB permet de connecter le substrat au terminal en or, comme le montre la figure 3.4 c). Le dépôt de platine se fait en injectant un précurseur de platine ((CH₃)₃CH₃C₅H₄Pt) sous forme gazeuse dans la chambre à vide du système. Lorsque les molécules du précurseur sont bombardées par le faisceau d’électrons, la partie organique de la molécule se dissocie et est éjectée de la chambre par le système de pompage. Il en résulte un dépôt contrôlé de platine avec une résolution spatiale d’environ 50 nm [70]. Les terminaux connectés au substrat de cette façon sont déconnectés du reste de la microstructure par une coupe de 10 μm de large effectuée par FIB.

Gravure	Courant pA	Temps s	Surface nm ²	Dose 10 ⁻² C/cm ²
1	30	210	5.8 · 10 ⁷	1.09
2	1.5	20	2.3 · 10 ⁵	1.30
3	1.5	0.250	2 · 10 ³	1.92

TABLE 3.3 – Paramètres pour les gravures des terminaux par FIB.

3.2 Gravure des terminaux par FIB

3.2.1 Schéma de gravure

Le faisceau focalisé d'ions de gallium du système SEM/FIB est utilisé afin de déconnecter par gravure les différents terminaux sur les microstructures définies par photolithographie. Le schéma de gravure présenté est celui utilisé pour les microstructures *b*, utilisant des grilles individuelles.

Une première gravure permet de réduire la largeur des microfils de chacun des terminaux d'environ 10 μm à 1 μm [fig. 3.5 a)]. Dans le cas de la source et du drain, la diminution de la taille se fait graduellement à un angle de 45°. Comme le montre la figure 3.5 e), la deuxième gravure déconnecte la grille de la source et du drain par un espacement d'environ 100 nm. De plus, la taille de la connexion entre les deux réservoirs est réduite à un nanofil de 100 nm de large et 200 nm de long. La troisième et dernière gravure consiste en une ligne de 100 nm de long coupant le nanofil en son centre et définissant ainsi le nanogap [fig. 3.5 i)].

Expérimentalement, le courant du faisceau d'ions et le temps de gravure sont les paramètres à contrôler. Le temps nécessaire pour graver complètement les dépôts métalliques n'est pas le même sur toute la surface puisque les dépôts ne sont pas monocristallins, mais plutôt formés de grains. Afin de garder la majorité de la couche de 100 nm de SiO₂ intacte, la gravure est ainsi arrêtée au moment où les résidus des dépôts métalliques ne forment plus de chemin de conduction entre les différents terminaux. Il est possible de distinguer ces résidus à la figure 3.5 h).

Les paramètres utilisés pour les gravures sont présentés à la table 3.3. La dose correspond au nombre d'ions de gallium par unité de surface envoyés durant la gravure. La dose nécessaire dépend de l'épaisseur et de la nature des couches à graver. Les doses indiquées à la table 3.3 correspondent donc aux doses nécessaires pour graver les couches

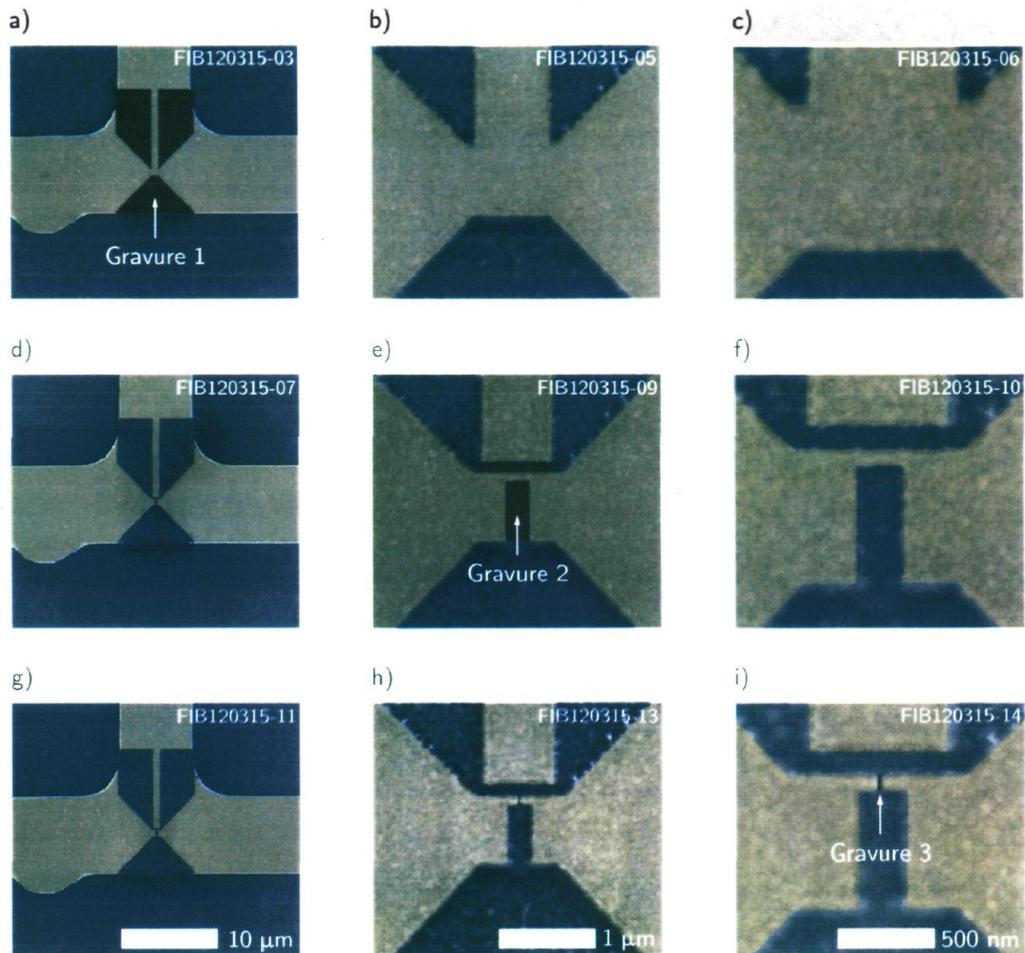


FIGURE 3.5 – Images SEM d'un dispositif à différentes échelles après chaque étape de gravure. Les zones gravées à chaque étape d'une rangée à l'autre sont noircies afin de les mettre en évidence. Chaque colonne correspond à un grossissement différent indiqué par les barres d'échelle au bas de chaque figure.

de 30 nm d'or et de 5 nm de chrome composant les échantillonsⁱ. Les doses utilisées sont légèrement plus élevées lorsque les gravures sont sur de plus petites échelles. En effet, la probabilité qu'un chemin de conduction existe entre les terminaux est plus élevée lorsque la distance entre ceux-ci est petite.

Les figures 3.6 a) et b) montrent respectivement une image SEM d'un dispositif endommagé par le faisceau d'ions immédiatement après la gravure et deux mois plus tard. Cet endommagement est causé par l'observation trop longue du dispositif par le faisceau d'ions. Cette étape est nécessaire pour l'alignement de la gravure du nanogap. Il est alors possible de voir que la surface des dépôts métalliques endommagés s'est

i. Pour la gravure 3, on suppose que la ligne gravée possède une largeur de 20 nm

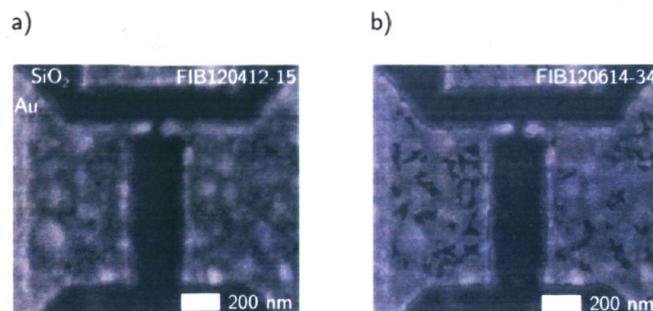


FIGURE 3.6 – Image SEM d'un dispositif endommagé lors du processus de gravure par une observation trop longue a) lors de l'alignement de la troisième gravure et b) deux mois plus tard, montrant une migration de l'or.

reconstruite. En effet, l'or des régions les plus minces a migré aux endroits plus épais. Entre ces deux images, le dispositif a été caractérisé à des tensions allant jusqu'à 100 mV. Puisqu'aucun recuit n'a été effectué, la diffusion s'est soit produite à température de la pièce ou a été induite lors de la caractérisation par un processus d'électromigration.

3.2.2 Nanogaps

La taille des nanogaps gravés doit être suffisamment petite afin que la connexion des cQD de 12.7 nm et de 4.2 nm précédemment présentés soit possible. La taille d'un nanogap dépend entre autres de trois facteurs. Premièrement, le profil gaussien du faisceau d'ions, dont la largeur à mi-hauteur peut être ajustée par sa focalisation, détermine la largeur à mi-hauteur minimale du nanogap [71]. Cette largeur à mi-hauteur est aussi proportionnelle au courant du faisceau d'ions et ainsi la valeur de courant minimale du système de 1.5 pA est utilisée. Deuxièmement, l'ajustement du temps de gravure afin que celle-ci soit arrêtée à l'interface entre les dépôts métalliques et la couche mince de SiO₂ est le paramètre critique pour la largeur minimale du nanogap. Finalement, la présence à l'endroit de la gravure de grains dont les taux de gravure différent influence grandement la qualité du nanogap. Puisqu'un seul essai de gravure est possible par dispositif, la focalisation et le temps de gravure sont d'abord optimisés sur des zones sacrificielles.

La figure 3.7 a) montre l'image SEM d'un dispositif sans cQD, similaire à la figure 3.5 i). Le profil de l'image le long du nanofil coupé, moyenné sur sa largeur, est présenté à la figure 3.7 b). Il est montré à la référence [72] que le profil SEM d'un nanogap correspond approximativement au même profil observé en TEM et donne ainsi une bonne estimation de la taille du nanogap. La largeur à mi-profondeur du profil de

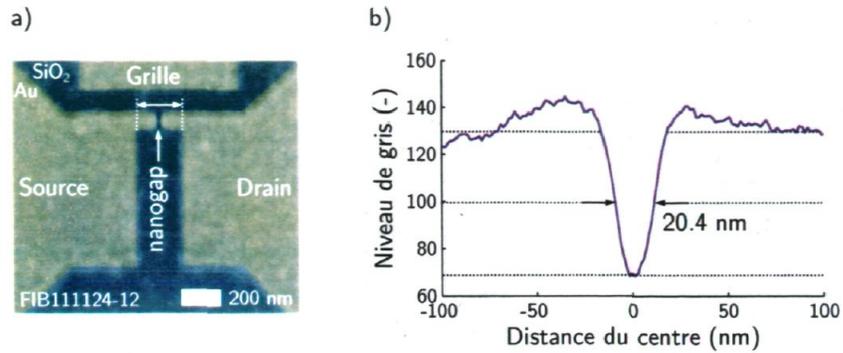


FIGURE 3.7 – a) Image SEM d'un dispositif sans cQD. b) La double-flèche en a) indique où le profil du nanogap est moyenné sur la largeur du nanofil. La largeur à mi-hauteur du profil est de 20.4 nm, considérant les *extrema* indiqués.

la figure 3.7 b) est de 20.4 nm. Or, la taille minimale des cQD pouvant être connectés dans le dispositif de la figure 3.7 a) est inférieure à 20.4 nm.

La figure 3.8 a) montre le même dispositif que celui de la figure 3.7 a), mais à un angle rasant de 17° par rapport à la surface. Le profil de forme gaussienne du nanogap est alors observé [fig. 3.8 b)]. À partir de cette image, la largeur du nanogap est extraite pour différentes distances à partir du fond de celui-ci. La figure 3.8 c) montre les valeurs extraites ainsi qu'une régression effectuée en supposant que l'élargissement est gaussien. La régression obtenue correspond à une gaussienne d'écart-type de 4.8 nm et une largeur initiale de 3.7 nm, donnant ainsi une largeur à mi-profondeur de 13.1 nm. Cette valeur est différente de celle de 20.4 nm trouvée à partir de la figure 3.7, mais elle est plus fiable puisqu'elle est obtenue par l'observation directe du profil du nanogap. Dans tous les cas, les nanogaps que nous avons fabriqués par la coupe par FIB d'un nanofil sont plus larges que ceux des références [71,73], mais comparables à ceux de la référence [72].

Il sera vu à la sous-section 3.3.1 que les molécules utilisées afin de créer une jonction tunnel entre les réservoirs et le cQD ont une longueur d'environ 1.4 nm. Ainsi, avec une largeur minimale de 6.9 nm pour le nanogap du dispositif des figures 3.7 et 3.8, il est possible d'estimer que la taille minimale des cQD pouvant former un SET est d'environ 4.1 nm. La connexion des cQD cœur-coquille de 12.7 nm de diamètre étudiés au chapitre 2 est donc possible dans les nanogaps fabriqués. De plus, il sera vu au chapitre 4 que des cQD de CdSe d'un diamètre de 4.2 nm sont aussi utilisés. La formation d'un SET composé de ces cQD est donc possible, mais beaucoup moins probable que pour les cQD à coquille épaisse.

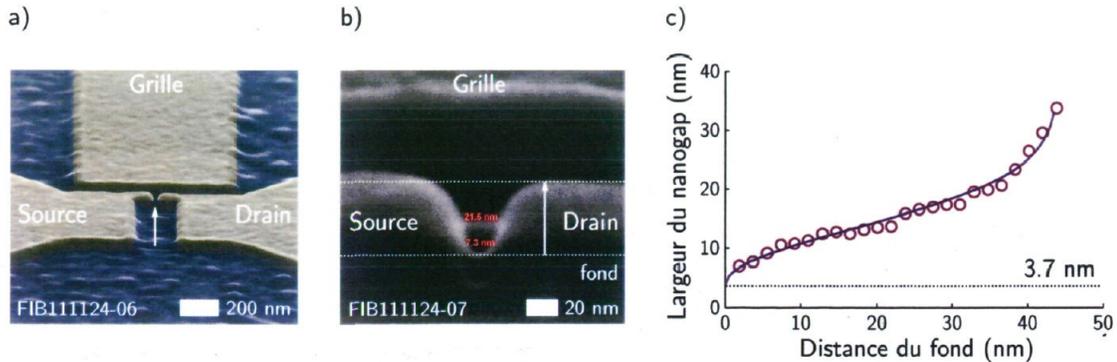


FIGURE 3.8 – a) Image SEM à angle rasant du même dispositif qu'à la figure 3.7 a), donnant un aperçu en trois dimensions du dispositif. b) Agrandissement dans la région du nanogap. c) Largeur du nanogap extraite à partir de l'image en b) en fonction de la distance du fond et régression effectuée en supposant un élargissement gaussien d'écart-type de 4.8 nm avec une largeur au fond de 3.7 nm. La région considérée est indiquée par la flèche dans l'image en b).

3.3 Connexion de points quantiques colloïdaux

La présente section porte sur l'incorporation des cQD aux dispositifs afin d'obtenir des SET composés de cQD uniques. La fonctionnalisation, permettant d'incorporer aux échantillons les molécules utilisées comme barrières tunnel, sera présentée en 3.3.1 suivie de l'incorporation des cQD aux dispositifs à la sous-section 3.3.2.

3.3.1 Fonctionnalisation

Les ligands de synthèse de nos cQD de CdSe et de CdSe/CdS sont un mélange d'acide oléique et d'oleylamine. Comme le montrent les figures 3.9 a) et b), ces molécules possèdent de longues chaînes de carbone et constituent ainsi des barrières tunnel très opaques au transport entre les cQD et les réservoirs. Une molécule plus courte est donc utilisée comme barrière tunnel.

En effet, des molécules organiques sont souvent utilisées comme barrière tunnel entre un nanocrystal colloïdal et un réservoir métallique [1, 74–76]. Par contre, il serait aussi possible de remplacer, lors de la fabrication, l'or de la microstructure par de l'aluminium afin d'utiliser l'oxyde d'aluminium comme barrière tunnel. En effet, l'aluminium s'oxyde au contact de l'air et l'épaisseur de cet oxyde peut être contrôlée [77]. Ceci est notamment utilisé dans la fabrication de jonctions Josephson, composées de deux supraconducteur (l'aluminium) séparés par un isolant (l'oxyde d'aluminium). De plus,

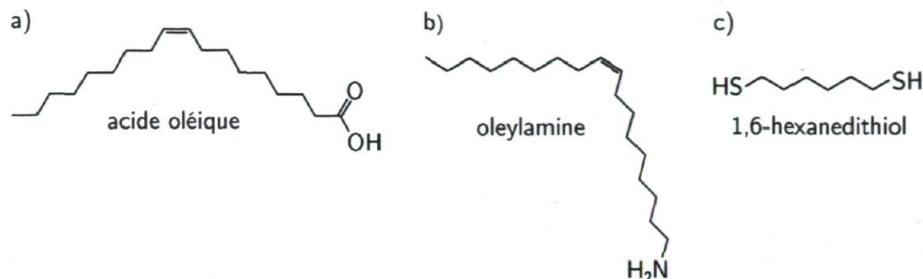


FIGURE 3.9 – Schéma d'une molécule a) d'acide oléique, b) d'oleylamine et c) de 1,6-hexanedithiol. Les deux premières molécules sont des ligands de synthèse pour les cQD alors que le 1,6-hexanedithiol est la molécule utilisée pour former une barrière tunnel entre le cQD et les réservoirs du SET. Les longueurs de liaison des molécules sont respectivement d'environ 2.8 nm pour les ligands et de 1.2 nm pour le 1,6-hexanedithiol.

comme il sera vu à la section 4.4, la coquille d'un cQD de type coeur-coquille peut servir de barrière tunnel dans certaines conditions.

Les alcanedithiols sont des molécules composées d'une chaîne de liens simples C-C possédant à chacune de leurs extrémités un groupement thiol -SH pouvant se lier aux atomes métalliques. Ces molécules sont alors utilisées comme barrières tunnel entre l'or d'un terminal et le cadmium d'un cQD [1, 74, 76, 78]. Le taux tunnel peut être modifié en changeant la longueur de la chaîne de carbone entre les groupements thiols. En effet, la probabilité de transmission d'un électron à travers la molécule diminue exponentiellement avec la longueur de la chaîne ℓ , c'est-à-dire que

$$\text{Probabilité de transmission} \propto e^{-\ell/\ell_0}, \quad (3.1)$$

où ℓ_0 est la longueur caractéristique qui est de l'ordre de 1 Å dans le cas d'une chaîne de carbone [75, 79–81]ⁱⁱ. Sachant que le 1,6-hexanedithiol est composé d'une chaîne de six carbones [fig. 3.9 c)], l'utilisation de cette molécule permet d'obtenir une barrière tunnel environ 10^7 fois moins opaque au transport que les ligands de synthèse. Considérant que le transport entre la source et le drain se fait par deux barrières tunnel en série, le courant mesuré est alors 14 ordres de grandeur plus élevé.

La fonctionnalisation des échantillons consiste en la création d'une monocouche auto-assemblée (*Self-assembled monolayer*, SAM) de 1,6-hexanedithiol sur l'or des terminaux. Un des groupements thiol se lie aux atomes d'or alors que l'autre groupement est libre, créant ainsi une monocouche d'une épaisseur de 1.2 nm [74]. Cette fonctionnalisation est effectuée en immergeant les échantillons dans une solution de 1,6-hexanedithiol à une concentration de 5 mM dans l'isopropanol pendant environ 24 heures [1, 74–76, 82]. Les échantillons sont ensuite rincés à l'isopropanol et séchés à l'aide d'un flux d'azote

ii. Un lien simple C-C possède un longueur de liaison moyenne de 1.54 Å

gazeux. Un nettoyage par plasma d'oxygène [76] ou d'azote [1, 74] peut être effectué avant l'immersion afin de nettoyer chimiquement la surface de l'échantillon. Ce processus risque par contre d'endommager les échantillons si la chaleur et les charges créées ne sont pas adéquatement évacuées. Nous avons choisi de sauter cette étape en raison du nombre limité d'échantillons présentement à notre disposition. Cela risque par contre de compromettre la fonctionnalisation de la surface.

3.3.2 Incorporation de points quantiques

La formation d'un SET composé d'un cQD requiert que les groupements thiols libres de deux alcanedithiols liés à la source et au drain d'un nanogap se lient à un nanocrystal. Ceci requiert que le cQD possède des liaisons incomplètes en surface auxquelles les groupements thiols peuvent se lier. Les cQD sont alors purifiés afin d'éliminer l'excès de ligands en solution. De plus, le solvant des cQD est changé de l'hexane au toluène lors de leur précipitation et resuspension. Le nombre de ligands moyen par cQD se trouve donc réduit par la perturbation de l'équilibre dynamique de la liaison ligand-cQD en diluant la solution de cQD.

L'incorporation des cQD se fait par l'immersion des échantillons fonctionnalisés dans 2 mL d'une solution de cQD pendant environ 24 heures [74]. Les échantillons sont ensuite rincés avec le solvant des cQD et séchés à l'aide d'un flux d'azote gazeux. Cette étape permet d'enlever une partie des cQD non liés aux thiols présents à la surface. Comme le montre la figure 3.10, une monocouche de cQD couvre alors les échantillons. Un profil de l'image SEM le long de trois cQD est aussi montré. Par contre, les cQD se retrouvent aussi sur le SiO₂ alors que seule la surface d'or de l'échantillon devrait être fonctionnalisée. Ceci peut être causé par la préparation inadéquate de la surface. Dans un contexte où seulement les propriétés électriques des cQD sont étudiées, le recouvrement de tout l'échantillon par une monocouche de cQD n'est pas un problème puisque le transport d'électrons par plusieurs cQD en série est bloqué par les ligands [1, 83–85].

La figure 3.11 montre l'image SEM d'un dispositif ayant des cQD de CdSe/CdS sur les trois terminaux ainsi qu'à proximité du nanogap. Il est par contre difficile de prendre une image SEM à fort grandissement sur le nanogap puisque le contraste est alors compromis par la contamination au carbone [86]. À la figure 3.12 a), nous avons toutefois réussi à obtenir l'image SEM d'un autre dispositif ayant quatre cQD probablement connectés dans le nanogap. La figure 3.12 b) présente quant à elle un cQD de CdSe unique de 4.2 nm de diamètre moyen présent au centre d'un nanogap. Dans ce dernier cas, une solution de faible concentration en cQD a été utilisée, ce qui explique le nombre

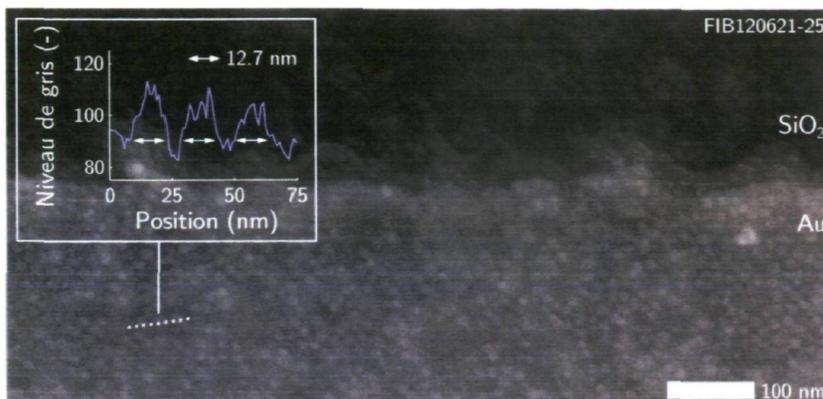


FIGURE 3.10 – Image SEM d’une monocouche de cQD CdSe/CdS sur un échantillon. Des nanocristaux sont visibles tant sur l’or que sur la couche d’oxyde de silicium. En encart, le profil le long de trois cQD présentent des régions d’environ 12.7 nm, correspondant au diamètre moyen des cQD coeur-coquille [fig. 2.3].

restreint de cQD observés.

La connexion de cQD dans les nanogaps par immersion repose sur la chance. Toutefois, lorsque les échantillons sont recouverts d’une monocouche de cQD [fig. 3.11], la probabilité de retrouver des cQD à proximité ou dans le nanogap est plutôt élevée. Observer des cQD dans le nanogap en SEM ne garantit toutefois pas leur connexion électrique, car les images ne donnent pas d’information sur la nature de la liaison entre les cQD et les réservoirs, à savoir si le lien est fait par un 1,6-hexanedithiol, un autre ligand ou bien par le vide. De plus, le faisceau d’électrons du SEM d’une énergie de 30 keV endommage les molécules organiques des barrières tunnel [87]. Ainsi, l’imagerie par SEM ne peut être effectuée qu’après les mesures électriques des dispositifs.

Plusieurs techniques pourraient être utilisées afin d’améliorer la reproductibilité et la sélectivité de la connexion. Entre autres, la diélectrophorèse permet de connecter des nanocristaux d’or dans des nanogaps afin de fabriquer des SET [88]. Cette technique consiste en l’application d’un champ électrique oscillant aux bornes du nanogap. Lorsque les paramètres sont bien optimisés, les nanocristaux sont attirés dans le nanogap par une force de diélectrophorèse [89,90]. Cette méthode peut être contrôlée afin que le processus soit auto-limité à la connexion d’un nanocristal unique [91]. Une autre méthode possible consiste à utiliser un microscope à force atomique afin de déplacer avec la pointe un nanocristal présent sur l’échantillon jusqu’au nanogap [92].

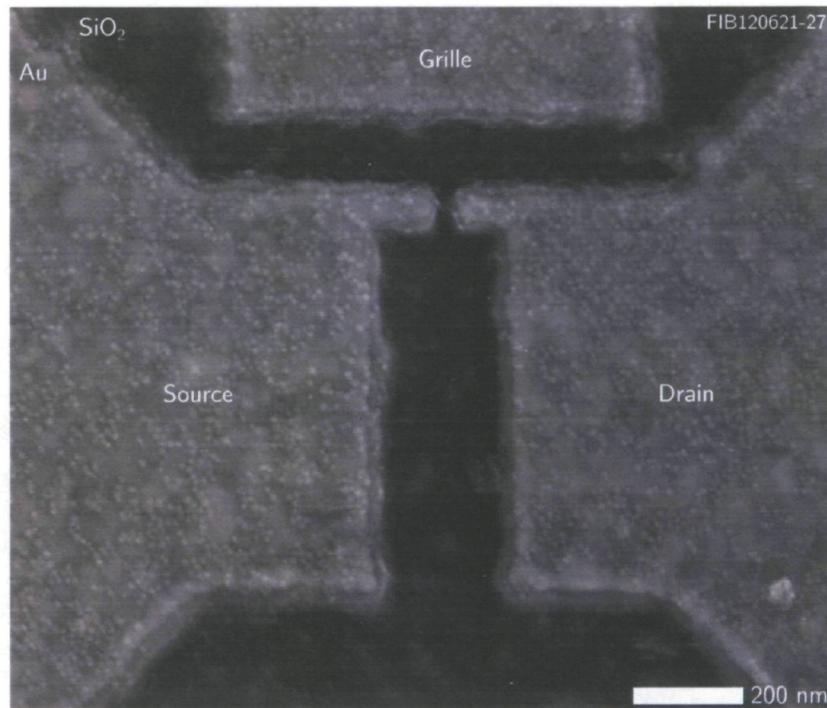


FIGURE 3.11 – Image SEM d'un dispositif après l'incorporation par immersion de cQD. Une monocouche de nanocristaux de CdSe/CdS de diamètre moyen de 12.7 nm est alors présente sur les trois terminaux du dispositif et à proximité du nanogap.

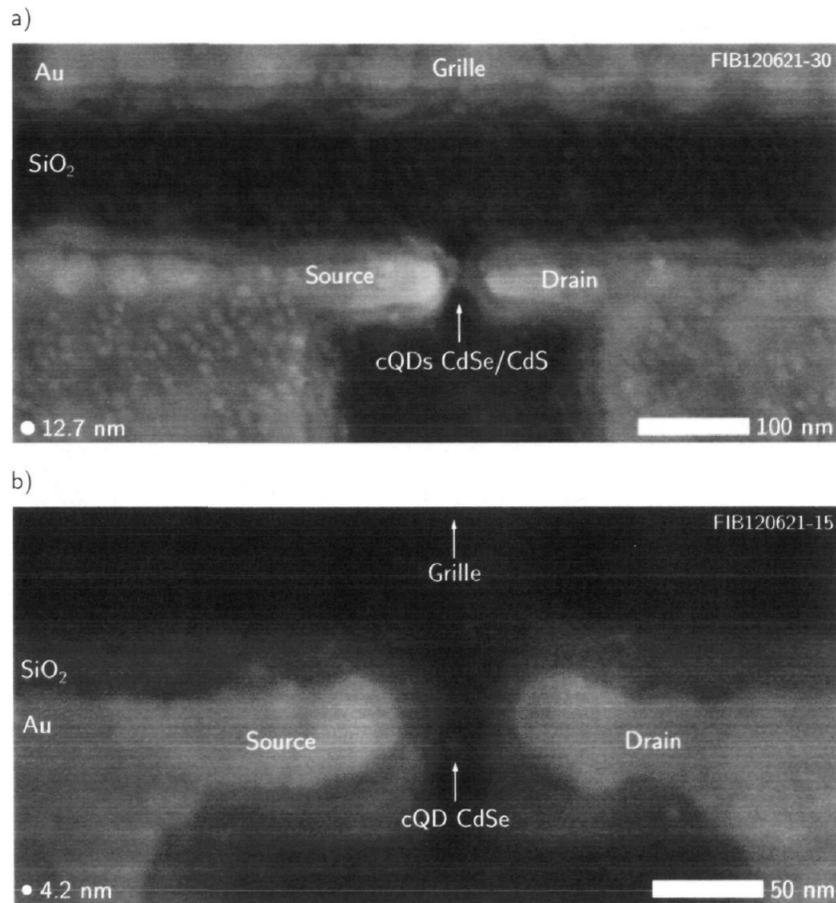


FIGURE 3.12 – a) Image SEM du nanogap d'un dispositif après l'incorporation des mêmes cQD que ceux des figures 3.10 et 3.11. Quatre cQD semblent être connectés dans le nanogap. b) Image SEM d'un cQD de CdSe de diamètre moyen de 4.2 nm dans le centre du nanogap. À titre indicatif, les diamètres moyens des cQD sont représentés dans les coins gauches du bas de leur image respective.

3.4 Montages expérimentaux

3.4.1 Support à échantillon

Le support à échantillon est l'interface électrique entre les terminaux de connexion des dispositifs et les instruments de contrôle et de mesure pour des mesures à trois terminaux ou pour des mesures à basse température dans le cryostat. Le support à échantillon est fabriqué sur une plaque de fibre de verre de 0.80 mm d'épaisseur (MG Chemicals) recouverte d'une couche de cuivre de 34 μm d'épaisseur. Cette plaque est coupée en morceaux de 32 mm \times 19 mm. Une photorésine positive présente sur le cuivre permet d'utiliser une technique de lithographie pour graver sélectivement le cuivre afin de définir un circuit imprimé.

La figure 3.13 a) montre que les contacts électriques à l'échantillon sont reliés par des chemins de cuivre jusqu'aux contacts électriques vers le cryostat. Les broches de deux connecteurs s'insèrent dans des trous percés à travers ces derniers contacts de chaque côté du support et ces connecteurs sont collés au circuit imprimé avec de l'époxy. Le contact entre les broches du connecteur et les chemins de cuivre est fait avec de l'indium, ce métal étant très malléable. La soudure standard étain/plomb n'est pas appropriée dans le cas présent puisque la résine présente dans celle-ci crée des fuites de courant entre les contacts et est susceptible de dégazer dans l'environnement sous vide du cryostat.

Quatre trous aux coins du support permettent de fixer celui-ci sur une monture en cuivre qui se fixe à son tour à l'intérieur du cryostat [fig. 3.14 a)]. Les vis permettant de fixer le tout servent ainsi de points d'ancrage et de contact thermique entre le doigt froid du cryostat et le cuivre sur le dessus du support.

Une technique de microcâblage est utilisée afin de connecter les contacts du support aux terminaux de l'échantillon [fig. 3.13 b)]. Cette technique, utilisant un fil d'or de 25 μm de diamètre, requiert que les deux surfaces de contact soient en or. Ainsi, un dépôt métallique d'or de 100 nm est fait sur les contacts électriques à l'échantillon. Le dépôt est localisé à l'aide d'un masque, comme le montre la figure 3.14 b).

3.4.2 Connexion électrique des dispositifs

Pour les mesures à deux terminaux à température de la pièce, les connexions à l'échantillon peuvent être effectuées en utilisant une station de test. Ceci permet de

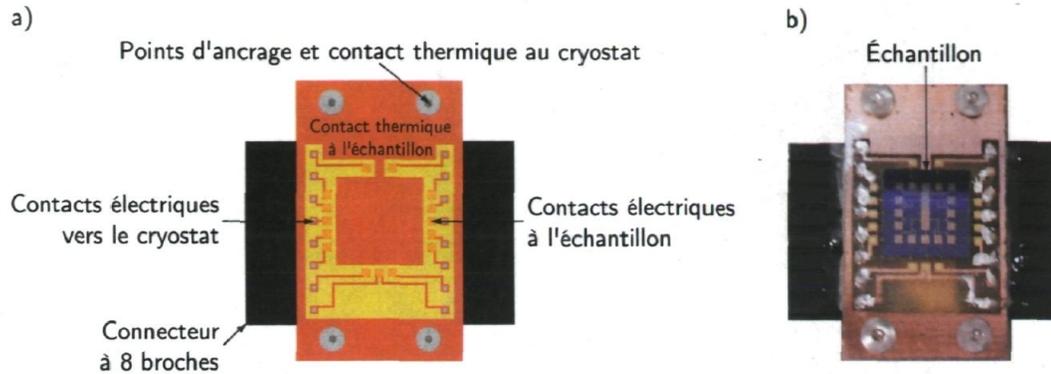


FIGURE 3.13 – a) Support à échantillon pour la connexion des dispositifs dans le cryostat. b) Photo d'un échantillon connecté sur un support.

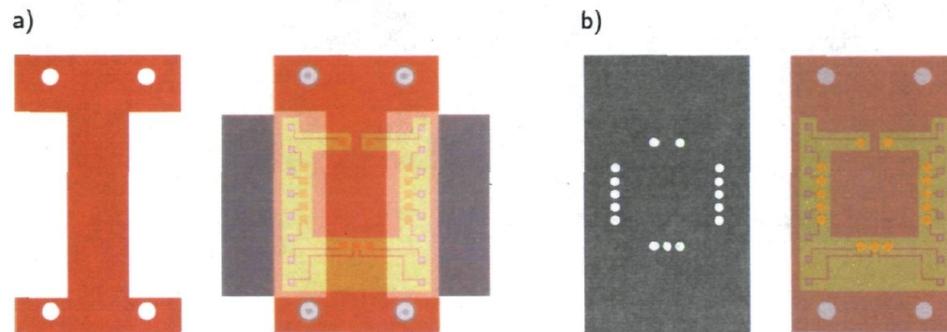


FIGURE 3.14 – a) Monture en cuivre qui permet de fixer le support au cryostat. b) Masque en aluminium permettant de localiser le dépôt d'une couche d'or de 100 nm sur les contacts électriques à l'échantillon.

tester les échantillons avec un minimum de manipulations après leur fabrication. La station de test utilisée est fabriquée maison et est simplement constituée de deux pointes à ressort recouvertes d'or montées sur des montures de translation. Il est alors possible de connecter par contact deux terminaux d'un dispositif en pressant légèrement les pointes de la station de test sur ceux-ci. La connexion aux instruments se fait par des connecteurs BNC femelles reliés aux pointes. La figure 3.15 a) montre une photo d'un échantillon connecté à la station de test.

Afin d'effectuer des mesures à basse température, les dispositifs intégrés à un support à échantillon sont placés dans un cryostat dans lequel il est possible de les connecter électriquement. En effet, l'intérieur du cryostat possède seize contacts qui se connectent au support à échantillon avec des fils individuels, comme le montre la figure 3.15 b). Ainsi, la correspondance entre les terminaux de connexion du dispositif et les contacts du cryostat n'est pas unique. Le port électrique du cryostat est un connecteur circulaire femelle à dix-neuf contacts. Les seize premiers contacts d'un connecteur circulaire mâle à dix-neuf contacts sont reliés par des câbles coaxiaux (BNC RG-174) à des connecteurs

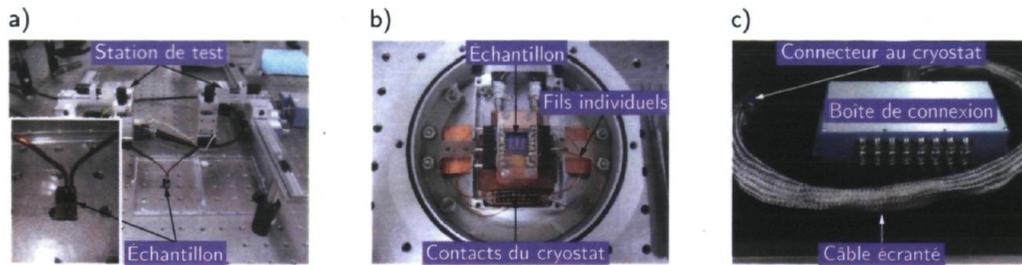


FIGURE 3.15 – a) Station de test pour la connexion des dispositifs sans support à échantillon. b) Échantillon connecté à l'intérieur du cryostat. c) Boîte de connexion et câble écranté permettant la connexion des instruments au cryostat.

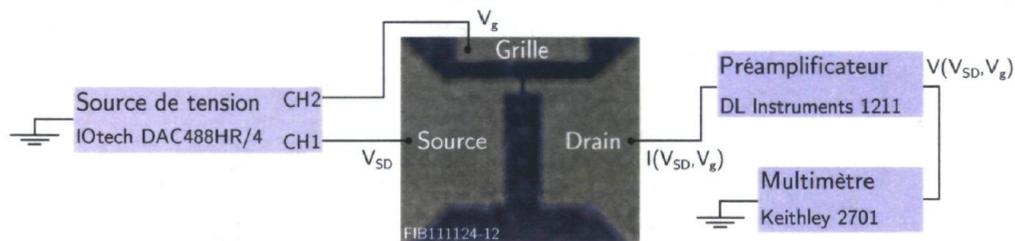


FIGURE 3.16 – Montage expérimental utilisé lors des caractérisations et des mesures de transport.

BNC femelle/femelle à l'intérieur d'une boîte de connexion. L'ensemble des seize câbles est écranté par une gaine métallique, comme le montre la figure 3.15 c). Cette configuration permet une connexion simple et rapide des instruments à l'échantillon dans le cryostat.

3.4.3 Instrumentation

La caractérisation électrique des dispositifs et les mesures à deux terminaux sont effectuées en mesurant le courant circulant dans un des terminaux du dispositif testé lorsqu'un autre terminal est polarisé. Pour les mesures de transport à trois terminaux, la mesure du courant circulant dans le SET est effectuée en fonction de la tension appliquée à la source V_{SD} et de celle appliquée à la grille V_g . Une source de tension (IOtech, DAC488HR/4) polarise la source avec une tension V_{SD} alors qu'un préamplificateur de courant (DL Instruments, 1211) est connecté au drain, comme le montre la figure 3.16. Le préamplificateur utilisé permet de convertir le courant I en une tension V avec une sensibilité S , où $V = S^{-1}I$, grâce à un amplificateur à transimpédance. Cette tension est envoyée à un multimètre (Keithley, 2701) afin d'être mesurée.

La source de tension DAC488HR/4 est un convertisseur numérique/analogique de

16 bits à 4 canaux permettant de fournir une tension V_s allant jusqu'à ± 10 V avec une résolution de $\text{Min}[\Delta V_s] = 20/2^{16} = 305 \mu\text{V}$. Le contrôle informatique de la source de tension DAC488HR/4 se fait par le protocole de communication VISA transmis par GPIB IEEE 488.2. La sensibilité du préamplificateur peut être ajustée par décade de 10^{-3} jusqu'à 10^{-11} A/V. Ainsi, avec une sensibilité de $S = 10^{-11}$ A/V, un courant de 1 pA à l'entrée du préamplificateur devient une tension de 100 mV à sa sortie. La fréquence de coupure du filtre passe-bas incorporé au préamplificateur est ajustée par la sélection de la constante de temps, variant de $10 \mu\text{s}$ jusqu'à 1 s. La tension est mesurée par le multimètre en mode DCV et elle est moyennée durant le temps d'intégration de la conversion analogique/numérique. Ce temps d'intégration peut être ajusté de $33 \mu\text{s}$ à 1 s. Les mesures du multimètre sont transmises par Ethernet jusqu'à l'ordinateur de contrôle. Le contrôle du multimètre et de la source de tension est effectué à l'aide du logiciel LabView.

La figure 3.17 a) présente la courbe IV d'une résistance commerciale de résistance nominale de $10 \text{ G}\Omega$ ⁱⁱⁱ. La régression linéaire effectuée sur les données permet d'obtenir une résistance de $10.2716 \text{ G}\Omega$. La différence de 2.7% par rapport à la valeur nominale peut être expliquée par une variation de la valeur réelle de la résistance, qui peut atteindre 5% selon le fabricant. Il est alors possible de conclure que le montage expérimental est calibré à quelques pourcents près. La figure 3.17 b) montre l'écart-type des cinquantes dernières mesures du courant des cent mesures effectuées à chaque tension. On en conclut que le montage expérimental mis sur place permet des mesures de courant avec un bruit d'environ 50 fA et ce même si le courant est aussi élevé que 0.3 nA ^{iv}. La figure 3.17 c) montre la trace temporelle du courant lorsque la tension est de 3 V. Comme le montre l'histogramme de cette trace temporelle à la figure 3.17 d), le courant ne varie pas de plus de ± 100 fA par rapport à sa valeur moyenne. Par contre, comme il est discuté à l'annexe C, le montage expérimental est sujet au bruit à très basses fréquences, qui se manifeste ici comme une légère pente dans la trace temporelle.

3.4.4 Cryostat à flux continu

Alors que la caractérisation des dispositifs est généralement effectuée à la température de la pièce, les mesures de transport sont prises à basse température. Un cryostat à flux continu (Cryo Industries, RC-102 CFM) permet d'abaisser la température du dispositif étudié près de la température d'ébullition T_B d'un cryogène, soit l'azote liquide (LN_2 , $T_B = 77.36 \text{ K}$) ou l'hélium liquide (LHe, $T_B = 4.22 \text{ K}$). En pratique, la

iii. Ohmite, HVF1206T1008JEBK-ND

iv. Avec cent mesures, il est alors possible d'estimer la valeur moyenne du courant avec moins de 0.002% d'erreur, soit $\frac{1}{\sqrt{100}} \frac{50 \text{ fA}}{0.3 \text{ nA}}$.

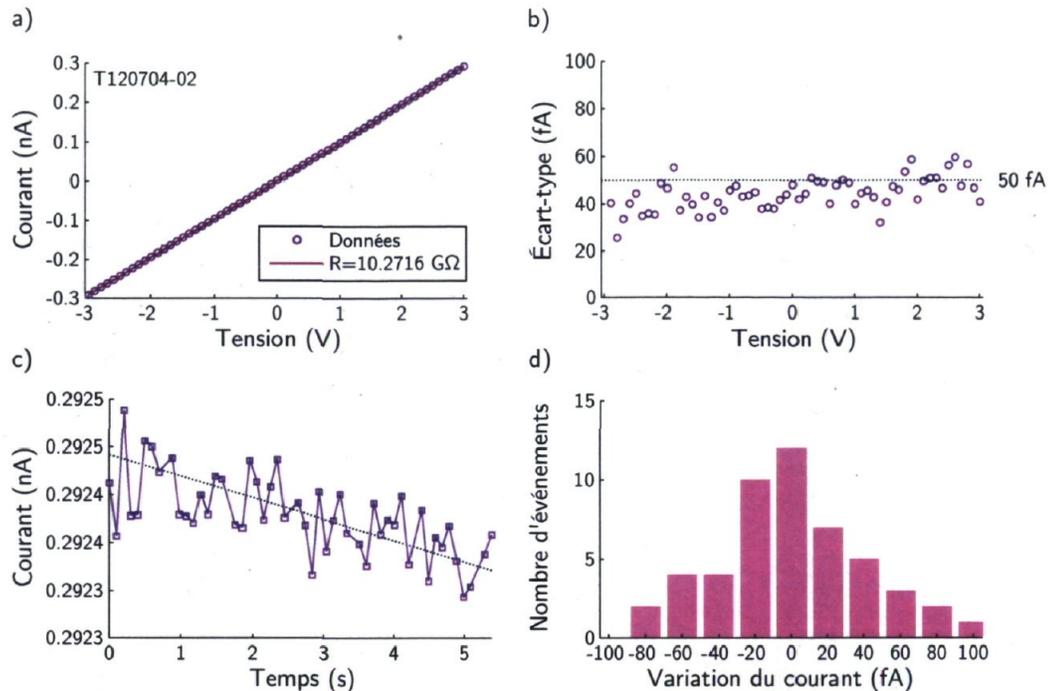


FIGURE 3.17 – a) Courbe IV d’une résistance commerciale de résistance nominale de 10 GΩ. b) Écart-type des cinquantes dernières mesures de courant effectuées à chaque tension, montrant que le montage permet des mesures avec un bruit de 50 fA. Les cinquantes premières mesures sont enlevées afin d’éliminer les effets capacitifs des traces temporelles. c) Trace temporelle du courant à une tension de 3 V. La ligne pointillée est un guide visuel pour mettre en évidence la présence d’une variation lente du courant au cours de la mesure. d) Histogramme du courant de la trace temporelle en c) par rapport à sa valeur moyenne.

température atteinte avec l’hélium liquide se situe entre 8 K et 11 K, selon le flux de LHe au cryostat. Ceci correspond à une énergie thermique $k_B T$ d’environ 1 meV. Ainsi, l’énergie de charge d’un dispositif mesuré doit être supérieure à 1 meV afin d’observer le blocage de Coulomb^v dans ce cryostat, dont la figure 3.18 a) en montre une photo.

Le cryogène est transféré d’un vase de Dewar jusqu’au cryostat par une ligne de transfert qui est thermiquement isolée de l’environnement par un espace sous vide entre le tuyau intérieur et la gaine extérieure. Le cryogène s’évapore au contact du doigt froid du cryostat en abaissant la température de ce dernier. Le cryogène évaporé est simplement évacué dans le laboratoire. Le débit de la ligne de transfert est ajusté à l’aide d’une valve, à pointeau.

Afin d’éviter la condensation d’eau sur l’échantillon lorsque la température est abaissée, le vide est fait à l’intérieur du cryostat hermétique. De plus, le vide entre le doigt

v. Klein *et al.* ont observé $E_C \approx 20$ meV dans un cQD de CdSe [1].

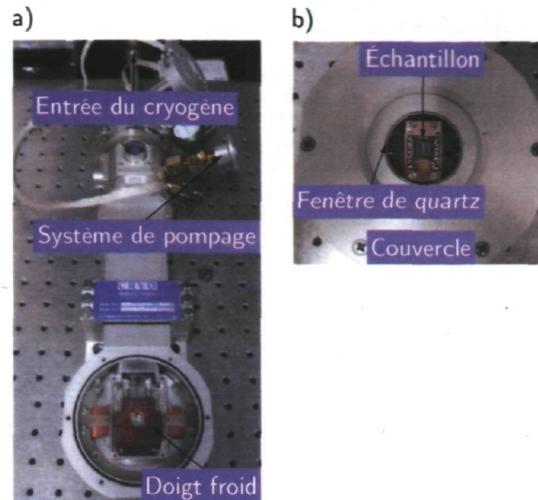


FIGURE 3.18 – a) Cryostat à flux continu où l'entrée de cryogène, la connexion au système de pompage et le doigt froid sont indiqués. b) Accès optique à l'échantillon par la fenêtre de quartz dans le couvercle du cryostat.

froid et l'extérieur du cryostat permet une isolation thermique. Un vide primaire d'une pression d'au plus 1 mTorr est d'abord effectué avec une pompe mécanique (Varian, SH-110). Par la suite, une pompe turbomoléculaire (Leybold Heraeus, Turbo Vac TMP 150) et son contrôleur (Leybold Heraeus, Turbotronik NT 150) sont utilisés afin d'atteindre un vide de $75 \mu\text{Torr}$ ou moins. La pression est lue directement sur le contrôleur (Veeco, RG-1000 ou RG-1002) d'une jauge ionique (Duniway Stockroom, I-075-K).

La température la plus basse possible est souvent souhaitable dans les mesures de transport. Par contre, un contrôle de la température permet d'explorer l'effet de ce paramètre. Le contrôleur (Cryo-con, Model 32B) permet de mesurer la température avec une diode au silicium (LakeShore, DT-670-SD). De plus, il permet le contrôle de la température grâce à un élément chauffant en contact thermique avec le doigt froid. Avec un flux constant de cryogène, l'élément chauffant est contrôlé par un régulateur PID de manière à stabiliser la température à la valeur désirée. Il est alors possible d'effectuer des mesures sur un dispositif à des températures allant de la température pièce (293 K) jusqu'à environ 10 K.

Le couvercle du cryostat possède une fenêtre en quartz permettant un accès optique à l'échantillon, comme le montre la figure 3.18 b). Lors des mesures de transport, un couvercle en aluminium est ajouté afin de bloquer cet accès optique. En effet, comme il sera vu au chapitre 4, les contacts Pt/*p*-Si des échantillons sont photosensibles.

Chapitre 4

Mesures de transport électrique

La fabrication des échantillons ainsi que l'incorporation des cQD à ceux-ci ont été présentées au chapitre précédent. Dans ce dernier chapitre, les fuites de courant observées lors des caractérisations électriques des dispositifs avant l'ajout des cQD seront d'abord discutées aux sections 4.1 et 4.2. La section 4.3 présente ensuite les résultats obtenus pour le transport dans les cQD précédemment discutés de CdSe/CdS et de CdSe. Par la suite, les tensions de seuil à partir desquelles le courant circule dans les cQD sont discutées à la section 4.4. Finalement, l'observation de bruit télégraphique dans les mesures est discutée à la section 4.5.

Pour toutes les courbes IV présentées dans ce chapitre, cent mesures du courant sont effectuées à chaque tension. Les barres d'erreurs extraites de l'écart-type de ces cent mesures ne sont pas montrées par souci de clarté. Par contre, comme il a été discuté à la sous-section 3.4.3, le bruit est d'environ 40 à 50 fA dans le plupart des cas. Le bruit supplémentaire présent dans les mesures de transport dans les cQD sera discuté à la section 4.5.

4.1 Caractérisation des fuites de courant

La mesure du courant circulant entre la source et le drain d'un dispositif n'est pas nécessairement une mesure directe du courant circulant à travers le nanogap. En effet, des fuites de courant passant par le substrat peuvent exister. Afin de caractériser ces fuites, il est alors nécessaire d'avoir un accès électrique au substrat. Ainsi, puisque celui-ci est connecté aux terminaux S5 et S10 pour la microstructure *b* par des jonctions

Pt/*p*-Si, ces jonctions sont d'abord étudiées à la sous-section 4.1.1. Par la suite, les fuites entre les terminaux et le substrat sont étudiées à la sous-section 4.1.2 afin de distinguer le courant circulant directement entre les terminaux de celui passant par le substrat.

4.1.1 Contacts Pt/*p*-Si

Les connexions au substrat sont non ohmiques puisque la jonction Pt/*p*-Si est une barrière de Schottky [93]. Une barrière de Schottky est une jonction entre un métal et un semiconducteur qui, par l'ajustement des niveaux de Fermi, crée une barrière de potentiel à l'interface de l'hétérostructure. Dans le cas de la jonction Pt/*p*-Si, la hauteur de la barrière de potentiel Φ_{bp} est de 0.2 eV [93]. Les propriétés électriques d'une barrière de Schottky sont similaires à celles d'une diode et la courbe IV est alors donnée par [94, 95]

$$I(V) = I_0(e^{eV/nk_B T} - 1), \quad (4.1)$$

où V est la tension appliquée aux bornes de la barrière et I est le courant y circulant. De plus, n est le facteur d'idéalité et I_0 est le courant de saturation de la barrière donné par

$$I_0 = A^* T^2 A e^{-e\Phi_{bp}/k_B T}, \quad (4.2)$$

où A est l'aire de l'interface créant la barrière de Schottky et $A^* = 79.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ est la constante de Richardson pour le silicium [96].

Une façon de caractériser ces barrières de Schottky sur les échantillons fabriqués est par la mesure du courant circulant dans les deux barrières de Schottky des terminaux S5 et S10 en passant par le substrat de *p*-Si. Comme le montre la figure 4.1 a), le circuit équivalent est donc composé de deux barrières de Schottky en série, de polarités inverses, avec entre elles une résistance $R_{p\text{-Si}}$ associée à la résistivité du *p*-Si [97–99]. En diminuant la température jusqu'à celle de l'azote liquide, la résistivité ρ du substrat devient inférieure à sa valeur à la température de la pièce ($\rho \approx 15 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$). À partir de 16 K, la résistivité augmente très rapidement et peut ainsi être considérée infinie pour des mesures à l'hélium liquideⁱ.

La figure 4.1 b) montre la mesure d'une courbe IV effectuée sur les deux barrières de Schottky en série. De plus, une régression est effectuée en considérant le circuit de la figure 4.1 a). L'équation 4.2 permet de déterminer $\Phi_{bp} = 0.51 \text{ eV}$ à partir des courants de saturation obtenus. La différence par rapport à la valeur de référence de 0.2 eV peut s'expliquer entre autres par les dommages créés par l'implantation d'ions de

i. Le calcul de la résistivité du *p*-Si en fonction de la température est fait selon [96].

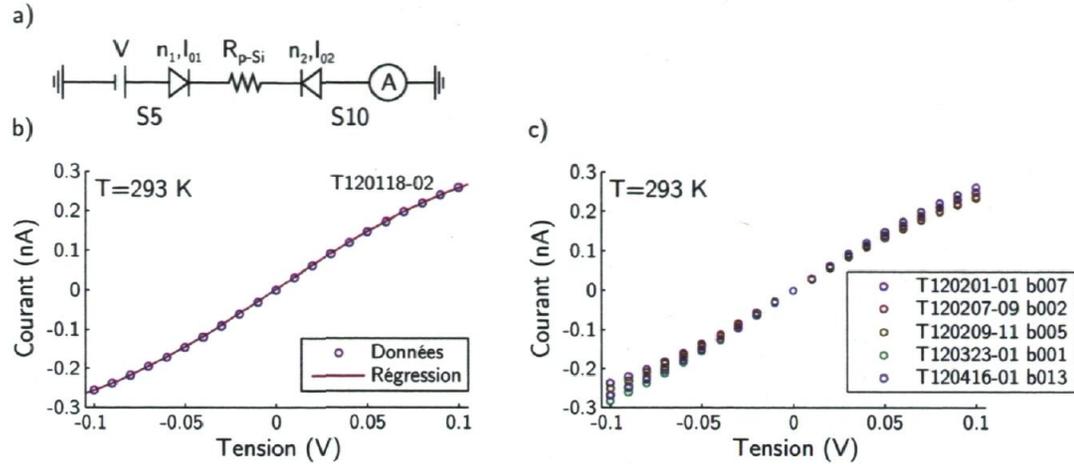


FIGURE 4.1 – a) Circuit électrique considéré pour le transport dans le substrat à travers les deux barrières de Schottky de facteurs d'idéalité n_1 et n_2 et de courants de saturation I_{01} et I_{02} respectivement. b) Courbe IV à température de la pièce entre les terminaux S5 et S10 et régression effectuée en considérant le circuit présenté en a). Paramètres de la régression : $n_{1,2} = 2.498$, $I_{01} = 390.2$ pA et $I_{02} = 389.1$ pA. c) Courbes IV mesurées entre les terminaux S5 et S10 pour différents échantillons fabriqués.

Ga^+ par FIB [99–101], par la présence d'une couche mince de SiO_2 ⁱⁱ entre le p -Si et le Pt [102] et par l'absence de recuit permettant la création de PtSi [103]. La fabrication des contacts Pt/ p -Si est par contre très reproductible, comme le montrent les courbes IV des doubles barrières de Schottky pour plusieurs échantillons à la figure 4.1 c). Ces barrières de Schottky sont étudiées plus en détails à l'annexe D.

4.1.2 Fuites terminaux/substrat

Les fuites entre le substrat et le drain D ou une des sources Sx sont paramétrisées par une résistance $R_{D,Sx}$. Cette dernière est mesurée en appliquant une tension au substrat par une des barrières de Schottky et en mesurant le courant circulant par le terminal testé [fig. 4.2 a)]. Par contre, puisque l'or de la microstructure et le substrat de p -Si ne sont espacés que de 100 nm par la couche de SiO_2 , les capacités $C_{D,Sx}$ du couplage entre les terminaux et le substrat sont importantes. En considérant la capacité de plaques parallèles infinies, on obtient $C_D \sim 2.2$ nF et $0.3 \lesssim C_{Sx} \lesssim 0.7$ nF dépendamment des terminaux. Afin de distinguer le courant provenant des effets capacitifs de celui

ii. Comme le montre la figure 3.4, le SiO_2 est surgravé afin de s'assurer que le p -Si est atteint. Par contre, après cette gravure, une très mince couche d'oxyde de silicium pourrait se former à partir de traces d'oxygène présentes dans la chambre sous vide du système SEM/FIB. Voir l'annexe B pour plus de détails.

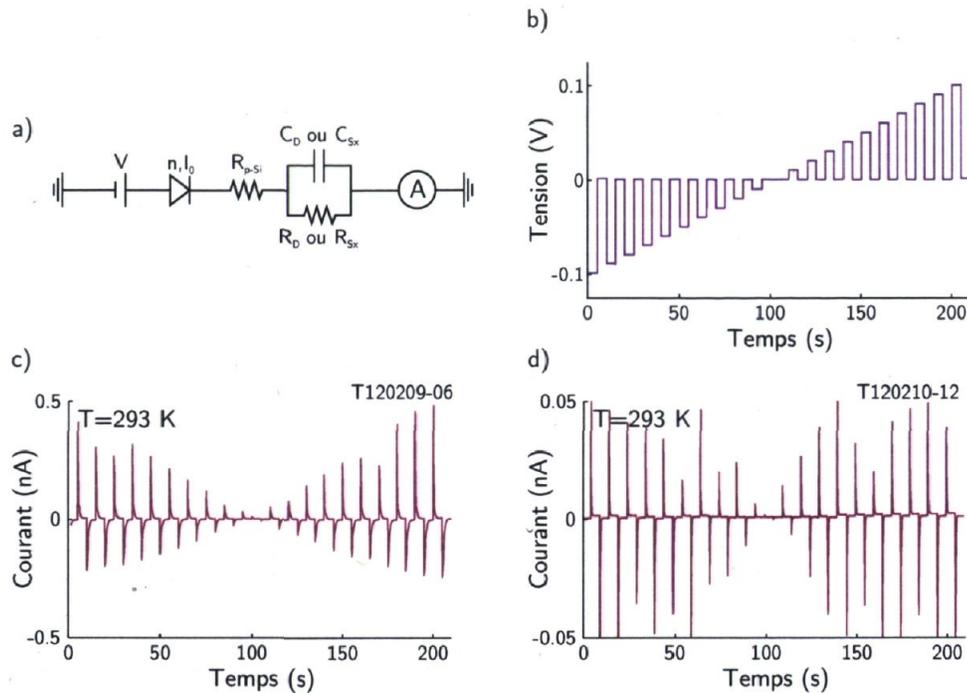


FIGURE 4.2 – a) Circuit électrique pour mesurer la fuite $R_{D,Sx}$ entre le substrat et le drain D ou une des sources Sx . b) Tension appliquée à la barrière de Schottky S5 et courant mesuré c) au drain et d) à la source S14 d'un échantillon. Les décharges sont plus rapides pour la source S14 que pour le drain puisque $C_{S14} \ll C_D$ [fig. 3.1].

circulant à travers une fuite de résistance $R_{D,Sx}$, la fonction de tension schématisée à la figure 4.2 b) est appliquée. Chaque valeur de tension est appliquée pendant un intervalle de 5 secondes et entre chacun de ces intervalles, le substrat est mis à la terre pendant le même intervalle de temps. Les traces temporelles du courant ainsi mesurées sont présentées aux figures 4.2 c) et d) pour le drain et la source S14 d'un échantillon.

En l'absence de fuites, les effets capacitifs dominent. Ainsi, lors d'un changement de tension, un courant circule afin de ré-équilibrer les charges aux bornes du condensateur de capacité $C_{D,Sx}$. Le trace temporelle du courant montre alors une série de décharges dont le signe de l'amplitude dépend du signe du changement de tension. Même si ces décharges ne peuvent être paramétrisées par une seule constante de temps puisque la partie résistive du circuit est non linéaire, le courant tend vers zéro à $t \rightarrow \infty$ lorsque $R_{D,Sx} \rightarrow \infty$. Les décharges de la figure 4.2 c) sont plus lentes que celles de la figure 4.2 d) puisque les capacités de la source et du drain diffèrent de près d'un ordre de grandeur.

Dans le cas présent, l'application de la tension et la mesure du courant ne sont pas synchronisées. Ainsi, la première mesure après un changement de tension à partir de la mise à la terre ne permet pas une mesure fiable de la courbe IV de la barrière de

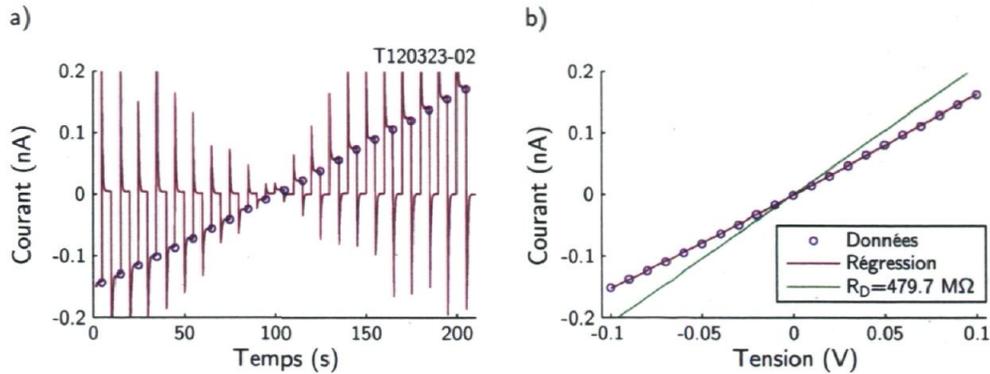


FIGURE 4.3 – a) Trace temporelle du courant pour la caractérisation de la fuite entre le drain et le substrat pour un échantillon ayant une fuite importante. Les valeurs de courant utilisées à la figure b) sont encerclées. b) Courbe IV de la partie résistive du circuit de la figure 4.2 a) extraite à partir des courants de saturation des décharges de la figure a). La régression effectuée permet de déterminer la résistance $R_D = 479.7 \text{ M}\Omega$ de la fuite. Paramètres utilisés pour la barrière de Schottky : $n = 2.735$, $I_0 = 464.2 \text{ pA}$.

Schottky et du substrat. À la figure 4.2 c), il est par contre possible de distinguer la courbe IV de la barrière de Schottky alors qu'à la figure 4.2 d), les décharges sont trop rapides. La première mesure d'une décharge est ainsi prise à un moment différent pour chacune. En l'absence de contacts ohmiques au substrat, ce type de mesure permet *a priori* d'accéder à la courbe IV d'une seule barrière de Schottky, contrairement aux mesures de la sous-section 4.1.1 impliquant toujours les deux contacts Pt/*p*-Si.

La figure 4.3 a) montre pour un autre échantillon la trace temporelle du courant circulant dans le drain lorsque la barrière de Schottky S5 est polarisée par la tension schématisée à la figure 4.2 b). Contrairement au cas présenté à la figure 4.2 c), les décharges ne tendent pas vers un courant nul lorsque $t \rightarrow \infty$ puisqu'une fuite de résistance R_D est présente. En considérant que les décroissances sont complètes, la dernière valeur de courant mesurée pour une tension donnée permet d'extraire la courbe IV de la partie résistive du circuit de la figure 4.2 a) si on connaît les paramètres de la barrière de Schottky S5 de cet échantillon. Ces derniers sont extraits d'une courbe IV similaire à celle de la figure 4.1 b). Il est alors possible d'effectuer une régression linéaire pour R_D sur les données de la figure 4.3 b) en considérant le circuit de la figure 4.2 a) dans la limite $t \rightarrow \infty$.

La barrière de Schottky doit être considérée dans la détermination de la résistance d'une fuite lorsque la résistance de celle-ci est inférieure à environ $1 \text{ G}\Omega$. En effet, malgré l'aspect linéaire de la courbe IV de la figure 4.3 b), les courbes IV du circuit complet et de la fuite sont significativement différentes. Dans la plupart des cas, les fuites entre les terminaux et le substrat sont de l'ordre de $50 \text{ G}\Omega$. La fuite de résistance

$R_D = 479.7 \text{ M}\Omega$ entre le drain et le substrat pour l'échantillon considéré à la figure 4.3 est donc anormalement élevée.

4.2 Caractérisation électrique des nanogaps

La présente section porte sur la caractérisation électrique des fuites de courant entre les différents terminaux, avec une attention particulière sur les fuites entre les sources et le drain. La caractérisation des fuites des nanogaps, effectuée pour des tensions V_{SD} de -0.1 à 0.1 V et de -2 à 2 V , sera présentée à la sous-section 4.2.1. Ces deux intervalles de tension correspondent respectivement aux intervalles qui sont utilisés pour les mesures de transport en régimes linéaire et non linéaire. La sous-section 4.2.2 présente quant à elle la détermination des fuites directes entre les sources et le drain en régime linéaire.

4.2.1 Fuites totales

Le courant de fuite total possède une composante provenant des fuites par le substrat, mais aussi une composante circulant directement entre les terminaux. La figure 4.4 montre le schéma des différents chemins de conduction lors de la mesure de la courbe IV entre une source et le drain. En général, les fuites directes entre les terminaux ne sont pas paramétrisées par une résistance, mais plutôt par une courbe $I_{SxD}(V)$.

La figure 4.5 a) présente les courbes IV en régime linéaire de 14 nanogaps différents répartis sur 3 échantillons. Pour cet intervalle de tension, celles-ci sont plutôt linéaires et peuvent ainsi être paramétrisées par une résistance R_{SxD}^T . Les régressions linéaires effectuées sur les courbes IV de la figure 4.5 a) permettent de déterminer que les fuites totales entre les sources et le drain ont une résistance se situant entre $87.1 \text{ G}\Omega$ et $181 \text{ G}\Omega$. La figure 4.5 b) présente l'histogramme de l'écart-type de quatre-vingt des cent mesures de courant effectuées à chaque tension V_{SD} . Les effets capacitifs causés par la partie capacitive des fuites dans le substrat sont partiellement éliminés des traces en ne considérant pas les vingt premières mesures [fig. 4.5 c)]. Le bruit dans ces mesures de courant est donc d'environ 40 fA , ce qui est compatible avec ce qui a été présenté à la sous-section 3.4.3.

La mesure du courant de fuite total $I(V)$ détermine une courbe IV de référence par rapport à laquelle les mesures prises après l'incorporation de cQD peuvent être comparées afin de déterminer si un ou plusieurs nanocristaux sont connectés dans le

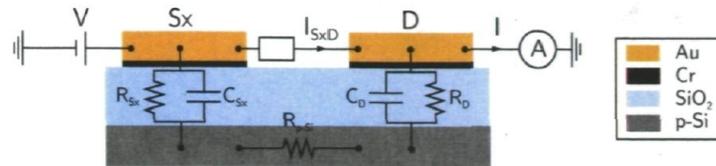


FIGURE 4.4 – Schéma des différents chemins de conduction possibles dans un dispositif et composants électriques les représentant pour paramétriser les fuites.

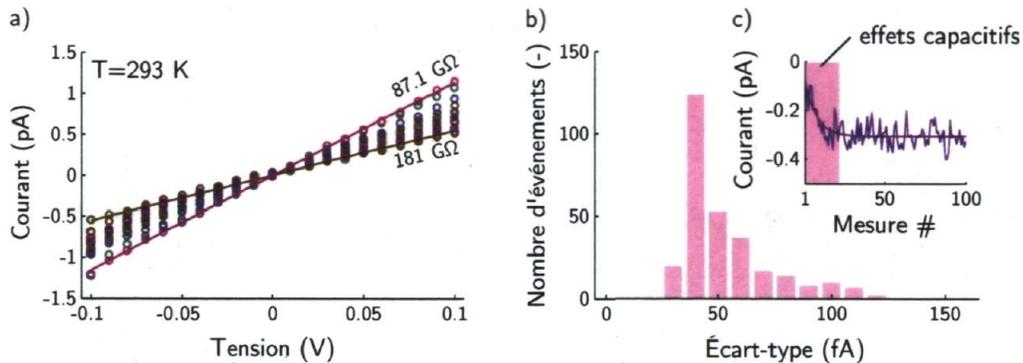


FIGURE 4.5 – a) Courbes IV de la fuite totale de quatorze nanogaps différents. Les régressions linéaires des courbes de résistance de 87.1 GΩ et 181 GΩ sont aussi montrées. b) Histogramme de l'écart-type des quatre-vingt dernières mesures de courant effectuées à chacun des points de la figure a) montrant que le bruit dans les mesures est d'environ 40 fA. c) Trace de cent mesures de courant effectuées à une tension donnée. La ligne rouge est un guide visuel pour mettre en évidence les effets capacitifs.

nanogap. Ce courant doit donc être minimisé afin d'avoir le meilleur contraste possible entre les courbes IV sans et avec cQD connectés dans le nanogap. La résistance des nanogaps obtenus est par contre déjà suffisante pour la mesure du courant passant par un cQD de CdSe [1] et est similaire à celles d'autres nanogaps gravés par FIB [71, 73]. Une discussion sur l'amélioration possible de cette résistance de fuite totale sera présentée à la sous-section 4.2.2.

Il sera vu au prochain chapitre que la détection de la connexion d'un cQD dans un nanogap se fait par une mesure à deux terminaux (source et drain) sur la station de test. Une tension V_{SD} élevée est alors nécessaire afin de permettre le transport électrique à travers les cQD semiconducteurs. La figure 4.6 montre les courbes IV non linéaires de sept nanogaps vides pour des tensions allant de -2 V à 2 V. Une partie de la courbure des courbes IV à des tensions négatives est due à des effets capacitifs qui s'estompent au cours de la mesure.

Ces courbes ont été mesurées pour des échantillons sur lesquels des cQD sont présents, mais par lesquels aucun transport électrique ne se fait. En effet, les fuites entre

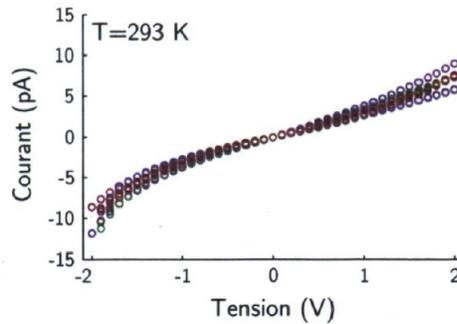


FIGURE 4.6 – Courbes IV de la fuite totale de sept nanogaps différents répartis sur 3 échantillons. Pour cet intervalle de tension, les courbes sont non linéaires.

les terminaux causées par la présence de cQD dans le voisinage du nanogap sont négligeables puisque le transport par un film de cQD est hautement résistif à partir de quelques dizaines de nanomètres seulement [85]. Le transport ne sera observable que lorsqu'un cQD est connecté dans le nanogap. La discrimination entre les courbes IV d'un nanogap vide et d'un nanogap avec un ou quelques cQD connectés sera discutée au prochain chapitre.

4.2.2 Fuites directes

Les mesures permettant d'obtenir les résistances des fuites entre le drain et le substrat R_D et entre les sources et les grilles R_{Sx} ont été présentées à la section précédente. La figure 4.4 montre qu'il est alors possible de déterminer le courant I_{SxD} passant directement entre les terminaux à partir de la mesure du courant total I_{SxD}^T passant entre les terminaux. La figure 4.7 présente la mesure du courant de fuite total d'un des nanogaps de la figure 4.5 a). Les mesures à partir desquelles les résistances $R_D = 140 \text{ G}\Omega$ et $R_{S14} = 125 \text{ G}\Omega$ sont extraites pour ce nanogap ont été présentées aux figures 4.2 c) et d). La courbe IV des fuites de courant de résistance $R_D + R_{S14} = 265 \text{ G}\Omega$ passant par le substrat est ainsi montrée à la figure 4.7. Selon le schéma de la figure 4.4, la différence de courant entre cette courbe et celle du courant de fuite total correspond au courant I_{S14D} circulant directement entre les terminaux. Dans le cas présent, la fuite directe de courant possède une résistance de $R_{S14D} = 130 \text{ G}\Omega$.

Les fuites par le substrat peuvent être réduites par l'utilisation d'une couche d'oxyde plus épaisse. En effet, la présence de fuites importantes [fig. 4.3] serait moins probable et la résistance des fuites, présentement d'environ $100 \text{ G}\Omega$, serait plus élevée. L'utilisation d'une couche de SiO_2 plus épaisse réduirait aussi les fuites directes. En effet, les gravures FIB séparant les terminaux pourraient être plus profondes, sans atteindre le substrat,

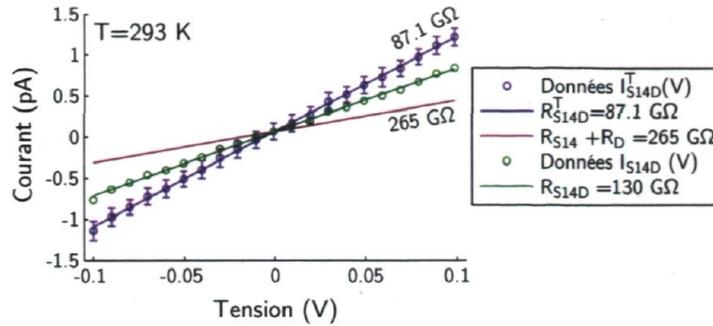


FIGURE 4.7 – Courbe IV du courant de fuite total I_{S14D}^T d'un nanogap et régression linéaire permettant d'obtenir $R_{S14D}^T = 87.1 \text{ G}\Omega$. La fuite par le substrat de résistance $R_{S14} + R_D = 265 \text{ G}\Omega$ est aussi montrée. La régression linéaire sur le courant de fuite direct $I_{S14D}(V)$ permet d'obtenir $R_{S14D} = 130 \text{ G}\Omega$.

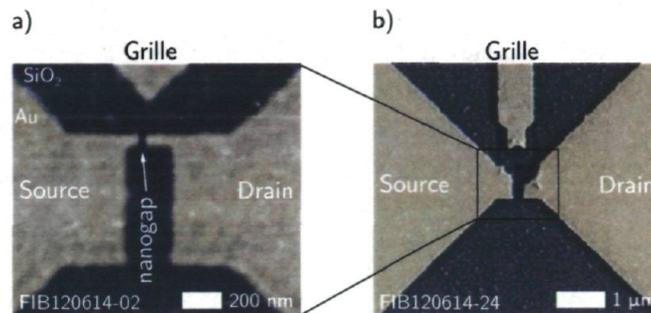


FIGURE 4.8 – a) Image SEM d'un dispositif fabriqué sur un substrat de quartz. Un schéma de gravure utilisant une grille de géométrie triangulaire est utilisé pour ce dispositif. b) Image du même dispositif après l'exposition à l'air du système SEM/FIB.

réduisant ainsi les résidus des dépôts métalliques [fig. 3.5 h)].

Dans le cas de la microstructure *b* n'utilisant pas le substrat de *p*-Si comme grille, il est possible d'utiliser un substrat complètement isolant afin de minimiser les fuites de courant. À cette fin, des microstructures ont été fabriquées sur des substrats de quartz (SiO_2). Par contre, comme le montre la figure 4.8, les dispositifs sont endommagés par la simple exposition à l'air du système SEM/FIB après la gravure des terminaux par FIB. Ceci peut s'expliquer par l'accumulation d'électrons sur le substrat isolant lors de l'observation par SEM. Ainsi, lors de l'exposition à l'air du système, un chemin de conduction se crée avec ces électrons et un courant d'une densité trop élevée détruit les terminaux des dispositifs sur son chemin vers la mise à la terre du drain. Les dommages causés par le passage des charges accumulées sur le substrat sont plus importants pour le drain puisque celui-ci est mis à la terre alors que les autres terminaux sont flottants.

Ce problème ne se manifeste pas pour les échantillons $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ servant dans notre

étude puisque la profondeur de pénétration des électrons à haute énergie du SEM leur permet de se rendre au substrat de *p*-Si en passant à travers la couche de 100 nm de SiO₂ [104], limitant ainsi les électrons s'accumulant sur le substrat isolant. L'utilisation d'un substrat de *p*-Si avec une couche mince de SiO₂ est alors nécessaire puisque celle-ci est transparente aux électrons du SEM (\sim keV), mais opaque aux électrons de basse énergie (\sim eV). Les fuites de courant sont alors probablement nécessaires à l'obtention d'échantillons électrostatiquement robustes. Par contre, les fuites de courant pourraient être réduites avec une couche de SiO₂ de 200 nm au lieu de 100 nm.

4.3 Mesures à deux terminaux

Après l'incorporation des cQD aux échantillons, des mesures de transport à deux terminaux sont réalisées. Ces mesures sont effectuées sur la station de test à température de la pièce. Au total, treize dispositifs répartis sur trois échantillons ont été testés. De ces treize dispositifs, huit montrent des courbes IV semblables, dont sept sont montrées à la figure 4.6. Les mesures des cinq autres dispositifs sont significativement différentes et leurs courbes IV sont présentées aux figures 4.9 à 4.13, ainsi que les images SEM prises avant les mesures.

L'incorporation des cQD sur ces échantillons a été effectuée avant que les dispositifs sans cQD soient caractérisés sur les mêmes intervalles de tension. Il n'est alors pas possible de comparer directement une mesure avant et après l'ajout des cQD. Par contre, pour chaque dispositif, deux courbes IV correspondant à un nanogap non connecté sont présentées. Une de ces courbes de référence est mesurée sur un autre dispositif du même échantillon alors que l'autre est mesurée sur le même dispositif lorsque la courbe IV de celui-ci devient similaire aux courbes de référence.

La différence de courant entre les mesures et les références est interprétée comme étant un courant circulant par un ou plusieurs cQD connectés dans le nanogap. Les échantillons des figures 4.10 à 4.12 sont couverts seulement de cQD CdSe/CdS alors que l'échantillon des figures 4.9 et 4.13 contient aussi des cQD de CdSe. Puisque les courbes IV des figures 4.10 et 4.11 sont très similaires à celle de la figure 4.9, on suppose que cette dernière correspond aussi au transport dans des cQD de CdSe/CdS. La courbe IV de la figure 4.13 est très différente des autres puisqu'elle montre un courant au moins deux cents fois plus élevé à 2 V. Le fait qu'un seul dispositif sur les cinq possède ce type de courbe IV permet de l'interpréter comme étant du transport par un ou plusieurs cQD de CdSe. En effet, les chances de succès de la connexion d'un cQD de CdSe d'environ 4.2 nm de diamètre dans un nanogap est beaucoup plus faible que celui d'un cQD de

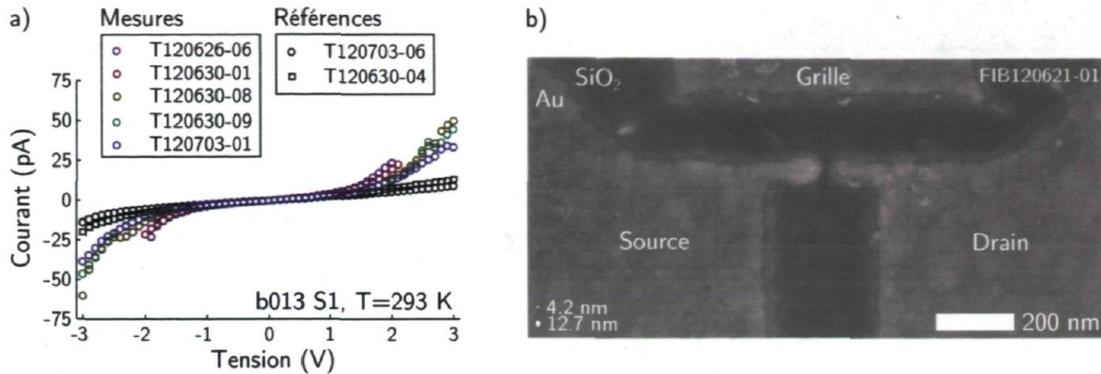


FIGURE 4.9 – a) Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS entre la source S1 et le drain de l'échantillon b013 ainsi que deux courbes de référence. La courbe de référence T120703-06 est mesurée sur le même dispositif lorsque la connexion entre le nanogap et le cQD est brisée alors que T120630-04 est mesurée entre la source S6 et le drain du même échantillon. b) Image SEM du dispositif après l'incorporation des cQD de CdSe/CdS et de CdSe à très faible densité.

CdSe/CdS d'environ 12.7 nm de diamètre.

À la suite des mesures de la figure 4.10, l'échantillon b001 a été connecté à un support à échantillon et des mesures dans le cryostat à $T = 78$ K ont été effectuées. Par contre, les manipulations effectuées ont brisé la connexion des cQD dans le nanogap. En effet, la courbe IV prise sur la station de test après les mesures à basse température (T120703-09) correspond à la courbe IV d'un nanogap non connecté.

Alors que la plupart des dispositifs ont une courbe IV relativement continue, celle de la figure 4.12 a) est discontinue. De plus, seule la première mesure montre ce comportement. En effet, comme le montre la courbe de référence sur le même dispositif, les mesures subséquentes sont similaires à la courbe IV d'un nanogap vide. Ainsi, le comportement observé pourrait s'expliquer par la connexion en dégradation d'un ou plusieurs cQD dans le nanogap ou par le transport dans l'agglomération de ligands organiques et de cQD visible à l'image SEM.

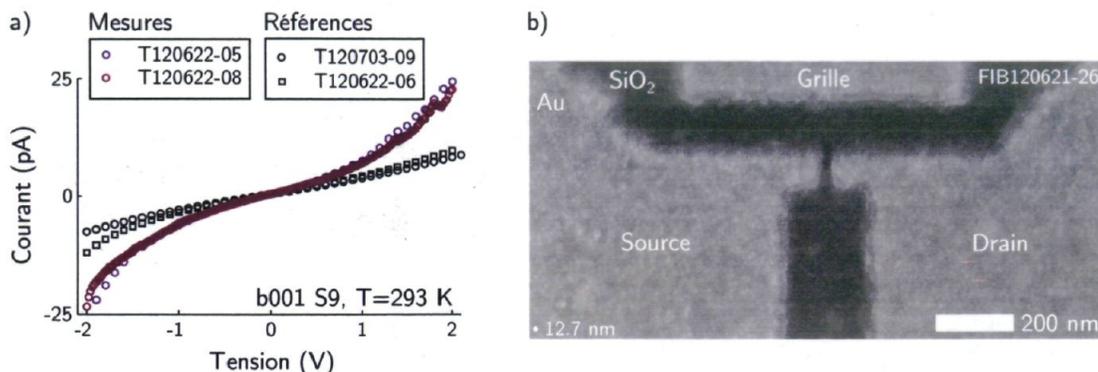


FIGURE 4.10 – a) Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS entre la source S9 et le drain de l'échantillon b001 ainsi que deux courbes de référence. La courbe de référence T120703-09 est mesurée sur le même dispositif lorsque la connexion entre le nanogap et le cQD est brisée alors que T120622-06 est mesurée entre la source S14 et le drain du même échantillon. Pour cet échantillon, les cinquantes premières mesures de courant sont rejetées afin d'éliminer les effets capacitifs causés par une fuite importante entre le substrat et le drain [fig. 4.3]. b) Image SEM du dispositif après l'incorporation des cQD de CdSe/CdS, montrant quelques cQD dans le nanogap.

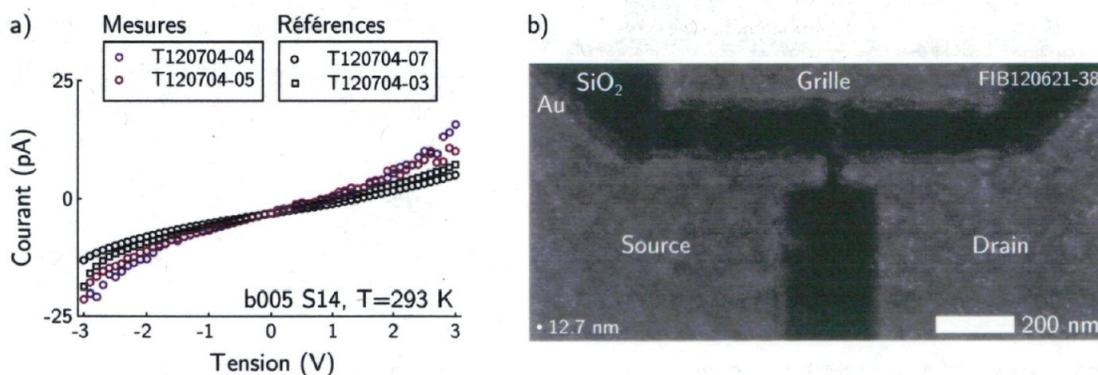


FIGURE 4.11 – a) Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS entre la source S14 et le drain de l'échantillon b005 ainsi que deux courbes de référence. La courbe de référence T120704-07 est mesurée sur le même dispositif lorsque la connexion entre le nanogap et le cQD est brisée alors que T120704-03 est mesurée entre la source S12 et le drain du même échantillon. b) Image SEM du dispositif après l'incorporation des cQD de CdSe/CdS.

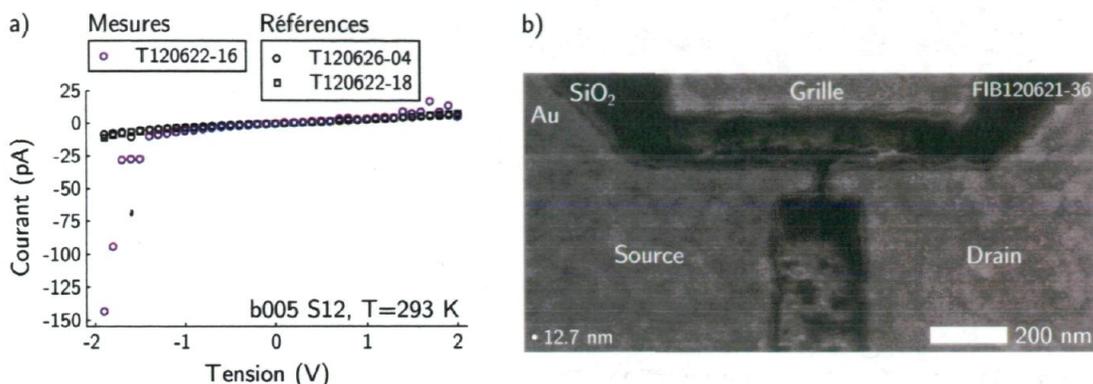


FIGURE 4.12 – a) Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS entre la source S12 et le drain de l'échantillon b005 ainsi que deux courbes de référence. La courbe de référence T120626-04 est mesurée sur le même dispositif lorsque la connexion entre le nanogap et le cQD est brisée alors que T120622-18 est mesurée entre la source S9 et le drain du même échantillon. b) Image SEM du dispositif après l'incorporation des cQD de CdSe/CdS. Quelques saletés sont visibles près du nanogap.

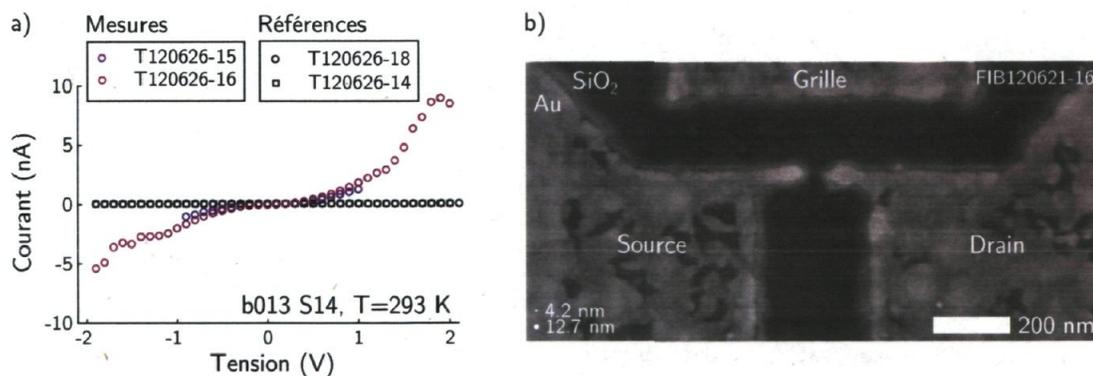


FIGURE 4.13 – a) Courbes IV d'un ou plusieurs cQD de CdSe entre la source S14 et le drain de l'échantillon b013 ainsi que deux courbes de référence. La courbe de référence T120626-18 est mesurée sur le même dispositif lorsque la connexion entre le nanogap et le cQD est brisée alors que T120626-14 est mesurée entre la source S12 et le drain du même échantillon. b) Image SEM du dispositif après l'incorporation des cQD de CdSe/CdS et de CdSe. Le dispositif est le même que celui de la figure 3.6 montrant une diffusion de l'or sur la surface à la suite de l'endommagement lors de la gravure par FIB.

4.4 Spectroscopie par effet tunnel

Les mesures de transport à deux terminaux d'un SET sont similaires aux mesures de spectroscopie par effet tunnel généralement effectuées à l'aide d'un microscope à effet tunnel (*Scanning tunneling microscope*, STM). Dans ce type d'expérience, la pointe métallique du STM est placée au-dessus d'un cQD déposé sur un substrat métallique. La mesure du courant circulant dans le substrat en fonction de la tension polarisant la pointe est équivalente à la mesure de $I(V_{SD})$ dans un SET [105]. En effet, le vide entre la pointe et le cQD et un SAM sur le substrat constituent généralement les deux jonctions tunnel [105]. Le taux tunnel de la jonction entre la pointe et le cQD peut être ajusté en modifiant la distance entre eux [106]. La spectroscopie par effet tunnel par STM a entre autres été effectuée sur des cQD de CdSe [106–108], de CdSe/ZnS [109], de PbSe/CdSe [110] et d'InAs [105].

La structure énergétique du système lors des mesures à deux terminaux est schématisée aux figures 4.14 et 4.15 pour le transport par un cQD de CdSe/CdS et de CdSe respectivement [111]. À l'équilibre ($V_{SD} = 0$), les niveaux de Fermi des réservoirs et du cQD connecté sont tous à la même énergie. De plus, en considérant que les cQD sont intrinsèques (non dopés), le niveau de Fermi du cQD est à quelques meV du milieu de la bande interdite à température de la pièce [96]. Les bords des bandes de conduction et de valence se trouvent ainsi approximativement à $E_{gc}/2$ et $-E_{gc}/2$ du niveau de Fermi.

Les barrières tunnel entre les réservoirs et le cQD peuvent être constituées de di-thiols de la fonctionnalisation, de ligands des cQD, de vide ou d'une barrière de Schottky entre l'or et le CdSe ou le CdS dans le cas d'un contact direct [112]. Dans le cas des cQD CdSe/CdS, la coquille de CdS crée une barrière tunnel supplémentaire, permettant d'expliquer qualitativement que le courant de la courbe IV du transport par le cQD de CdSe [fig. 4.13] est plus élevé que dans celles du transport par les cQD de CdSe/CdS [fig. 4.9 à 4.12]. Cette observation s'ajoute aux arguments présentés à la section précédente par rapport à l'identification de la nature des cQD par lesquels le transport s'effectue.

Les mesures à deux terminaux sont équivalentes au transport en régime non linéaire présenté à la section 1.4, mais sans le contrôle de la grille. Ainsi, afin de définir les spectres d'addition dans les bandes de conduction et de valence, l'équation 1.11 définis-

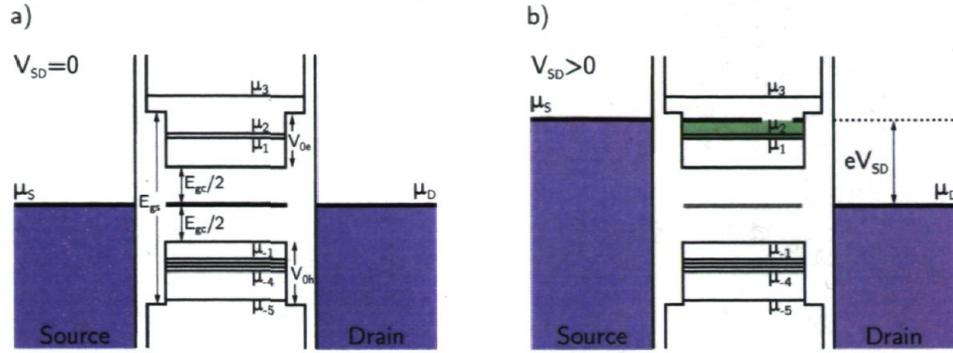


FIGURE 4.14 – Structure énergétique d'un cQD de CdSe/CdS connecté à la source et au drain a) à $V_{SD} = 0$ et b) à $V_{SD} > 0$. Les spectres d'addition des électrons et des trous se trouvent respectivement à $E_{gc}/2$ et à $-E_{gc}/2$ du niveau de Fermi du système à l'équilibre. La coquille de CdS de $t = 5$ nm crée une barrière tunnel supplémentaire lorsque $-E_{gc}/2 - V_{0h} < eV_{SD} < E_{gc}/2 + V_{0e}$.

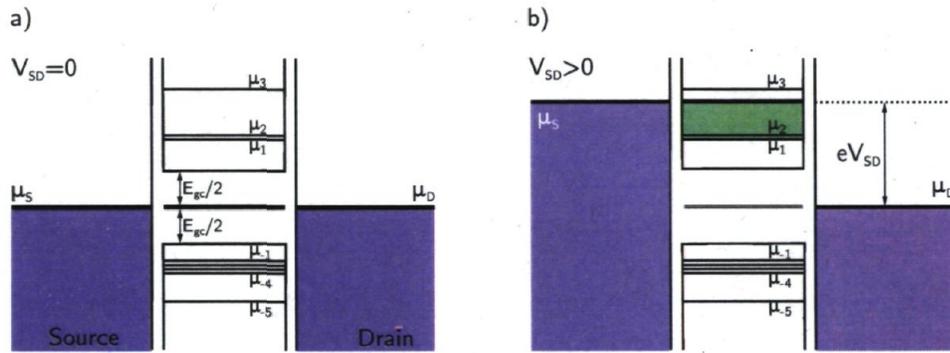


FIGURE 4.15 – Structure énergétique d'un cQD de CdSe connecté à la source et au drain a) à $V_{SD} = 0$ et b) à $V_{SD} > 0$. Les spectres d'addition des électrons et des trous se trouvent respectivement à $E_{gc}/2$ et à $-E_{gc}/2$ du niveau de Fermi du système à l'équilibre. Le courant circule dans le système lorsque $eV_{SD} > \mu_1$ et $eV_{SD} < \mu_{-1}$.

sant le potentiel électrochimique du cQD à N électrons et à N trous devient alors

$$\mu_N = \epsilon_N + E_C \left(N - \frac{1}{2} \right), \quad (4.3)$$

$$\mu_{-N} = -\epsilon_{-N} - E_C \left(N - \frac{1}{2} \right). \quad (4.4)$$

Les trois premiers niveaux du spectre d'addition des électrons sont donnés par

$$\mu_1 = \frac{E_{gc}}{2} + \epsilon_{1se} + \frac{E_C}{2}, \quad (4.5)$$

$$\mu_2 = \frac{E_{gc}}{2} + \epsilon_{1se} + \frac{3E_C}{2}, \quad (4.6)$$

$$\mu_3 = \frac{E_{gc}}{2} + \epsilon_{1pe} + \frac{5E_C}{2}, \quad (4.7)$$

avec $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_{1s_e}$, puisque le niveau $1s_e$ est doublement dégénéré selon les deux états de spin de l'électron. Il est considéré que le deuxième niveau de plus basse énergie du spectre de confinement est $1p_e$ et non $2s_e$ et ainsi $\epsilon_3 = \epsilon_{1p_e}$ [37]ⁱⁱⁱ. Le niveau fondamental $1s_h$ du spectre de confinement des trous est dégénéré quatre fois puisque son moment angulaire total est de $3/2$ [37]. Cette dégénérescence est levée dans le spectre d'addition par l'énergie de charge E_C . Les cinq premiers niveaux du spectre d'addition des trous sont alors donnés par

$$\mu_{-N^*} = -\frac{E_{gc}}{2} - \epsilon_{1s_h} - E_C \left(N^* - \frac{1}{2} \right), \quad (4.8)$$

$$\mu_{-5} = -\frac{E_{gc}}{2} - \epsilon_{2s_h} - \frac{9E_C}{2}, \quad (4.9)$$

où $N^* \in \{1, 2, 3, 4\}$ et où on considère que le deuxième niveau de plus basse énergie du spectre de confinement est le niveau $2s_h$ [37]. Les figures 4.14 et 4.15 montrent schématiquement les spectres d'addition des électrons et des trous des cQD respectifs. À partir des équations 4.5, 4.6 et 4.8, il est possible d'obtenir

$$\mu_2 - \mu_1 = E_C, \quad \mu_{-2} - \mu_{-1} = -E_C. \quad (4.10)$$

Ainsi, en mesurant la séparation entre les deux premiers pics du spectre d'addition des électrons ou des trous, il est possible d'extraire une mesure directe de l'énergie de charge [107].

La structure énergétique du système sous l'application d'une tension V_{SD} finie est schématisée aux figures 4.14 b) et 4.15 b). Le transport s'effectue par les niveaux du spectre d'addition des électrons et des trous pour des tensions $V_{SD} > 0$ et $V_{SD} < 0$ respectivement. Par contre, toujours selon ces schémas, le courant est nul tant que les premiers niveaux μ_1 et μ_{-1} ne sont pas dans la fenêtre de transport. Le courant circule ainsi dans le système lorsque $eV_{SD} > \mu_1$ et $eV_{SD} < \mu_{-1}$.

Le modèle de confinement fini présenté à la section 2.3 est utilisé afin de calculer les spectres de confinement des électrons et des trous des cQD de CdSe/CdS et de CdSe. Les résultats sont présentés aux figures 4.16 et 4.17 et dans la table 4.1. Dans le cas des cQD de CdSe/CdS, le cas où l'électron n'est aucunement confiné dans le coeur de CdSe ($V_{0e} = 0$) est considéré [fig. 2.12], ce qui explique le comportement monotone de la figure 4.16 a). Le spectre de confinement des trous montre quant à lui la présence d'anticroisements entre les états confinés dans le coeur et ceux dans le cQD en entier [fig. 4.16 b)]. Dans le cas des cQD de CdSe, la limite $t \rightarrow \infty$ est considérée et il n'existe ainsi aucun niveau possédant une énergie supérieure à la hauteur de confinement ($V_{0e,h} = 1.63$ eV) [fig. 4.17].

iii. En effet, l'assignation des différentes transitions optiques dans les cQD de CdSe montre que les niveaux excitoniques faisant intervenir le niveau électronique $1p_e$ sont de plus basses énergies que ceux avec le niveau $2s_e$ [37]. La situation pourrait être différente dans le cas des cQD de CdSe/CdS.

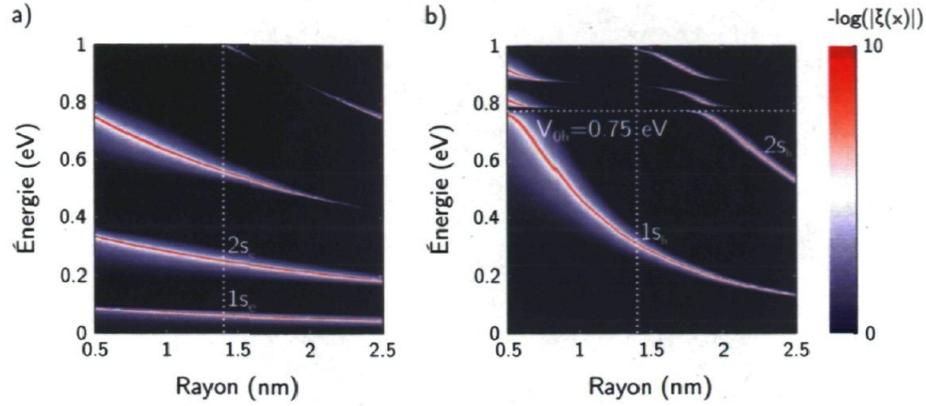


FIGURE 4.16 – Spectres de confinement a) des électrons et b) des trous pour les cQD de CdSe/CdS calculés selon NumcQDs2. Paramètres utilisés : $E_{gc} = 1.75$ eV, $V_{0e} = 0$ eV, $V_{0h} = 0.75$ eV, $t = 5$ nm, $m_{ce}^* = 0.13m_0$, $m_{ch}^* = 0.30m_0$, $m_{se}^* = 0.15m_0$, $m_{sh}^* = 0.53m_0$, $\epsilon = 6.23\epsilon_0$.

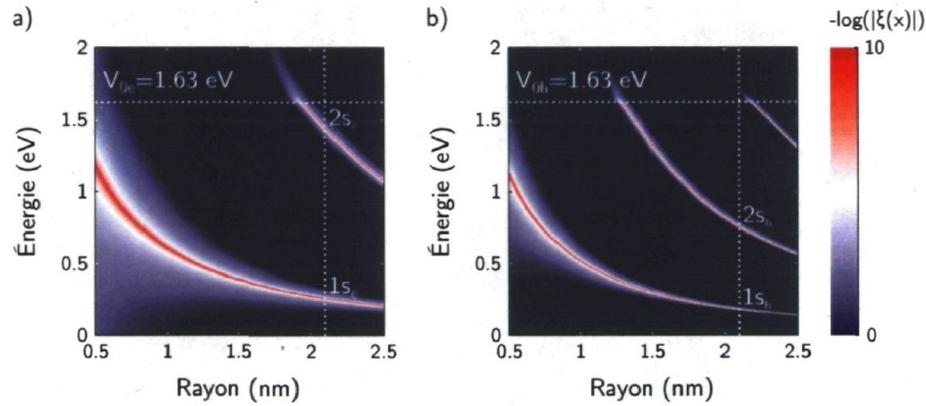


FIGURE 4.17 – Spectres de confinement a) des électrons et b) des trous pour les cQD de CdSe calculés selon NumcQDs2. Paramètres utilisés : $E_{gc} = 1.75$ eV, $V_{0e,h} = 1.63$ eV, $t \rightarrow \infty$, $m_{ce}^* = 0.13m_0$, $m_{ch}^* = 0.30m_0$, $m_{se,h}^* = 5m_0$, $\epsilon = 6.23\epsilon_0$.

À l'aide des énergies des états confinés, une bonne approximation des spectres d'addition peut être obtenue. En effet, l'énergie de charge E_C devrait être de l'ordre de 50 meV pour un dispositif similaire à celui étudié [1]. Ainsi, puisque l'intervalle en tension entre chacune des mesures des figures 4.9 et 4.13 est de 100 mV et que les mesures sont effectuées à température de la pièce ($E_C/k_B T \approx 2$), il est impossible de résoudre les dégénérescences levées par l'énergie de charge. Les premiers niveaux des spectres d'addition peuvent alors être approximés par

$$\mu_1 \approx \frac{E_{gc}}{2} + \epsilon_{1se}, \quad (4.11)$$

$$\mu_{-1} \approx -\frac{E_{gc}}{2} - \epsilon_{1sh}. \quad (4.12)$$

n	CdSe/CdS		CdSe	
	ϵ_{nse}	ϵ_{nsh}	ϵ_{nse}	ϵ_{nsh}
	eV		eV	
1	0.062	0.318	0.254	0.179
2	0.249	0.777	1.452	0.766

TABLE 4.1 – Énergie des deux premiers états confinés des électrons et des trous pour les cQD de CdSe/CdS et de CdSe selon les paramètres des figures 4.16 et 4.17 pour des rayons respectifs de 1.36 nm et 2.09 nm, correspondant aux lignes pointillées dans les figures respectives.

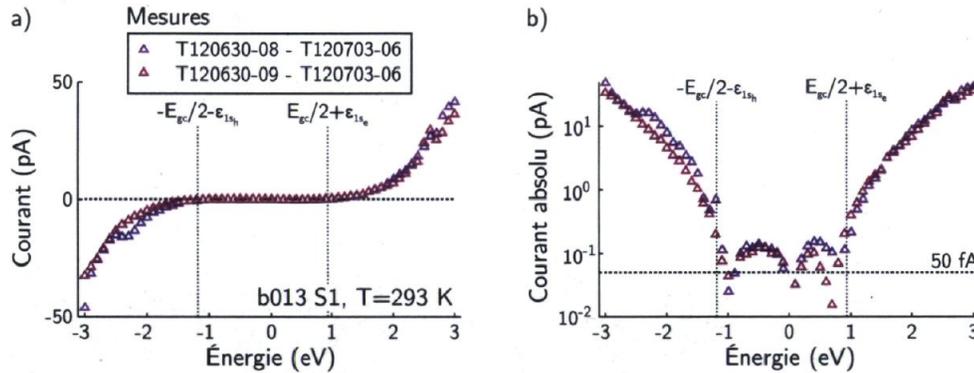


FIGURE 4.18 – a) Courbe du courant corrigé du transport par un ou plusieurs cQD de CdSe/CdS à coquille épaisse en fonction de l'énergie eV_{SD} . b) Valeur absolue du courant corrigé sur une échelle verticale logarithmique. Les potentiels électrochimiques calculés du cQD à un électron et à un trou sont indiqués.

Les figures 4.18 et 4.19 présentent respectivement les courbes IV des figures 4.9 et 4.13 pour lesquelles la contribution du courant de fuite est éliminée en soustrayant les courbes de référence mesurées sur le même dispositif. Les valeurs approximatives calculées selon les équations 4.11 et 4.12 pour les potentiels électrochimiques des cQD à un électron et à un trou respectivement sont montrées aux figures 4.18 et 4.19. Dans le cas de la figure 4.18, les tensions de seuil pour lesquelles le courant commence à circuler dans le cQD de CdSe/CdS correspondent bien aux valeurs calculées. Les niveaux supérieurs des spectres d'addition des électrons et des trous ne sont, par contre, pas résolus. Des mesures à plus haute résolution ($\Delta V_{SD} < 100$ mV) et à plus basse température sont probablement nécessaires pour résoudre ces niveaux.

Dans le cas de la figure 4.19, un courant significatif circule dans le système aussitôt que celui-ci est hors d'équilibre. Le courant présent bien en deçà des tensions de seuil calculées peut être interprété comme un courant circulant par des états de piège présents dans la bande interdite du cQD de CdSe connecté [109]. Le fait que ce courant n'est pas observé pour le cQD de CdSe/CdS de la figure 4.18 peut s'expliquer par la passivation de ces états présents à la surface du coeur de CdSe par la coquille de CdS. Le transport

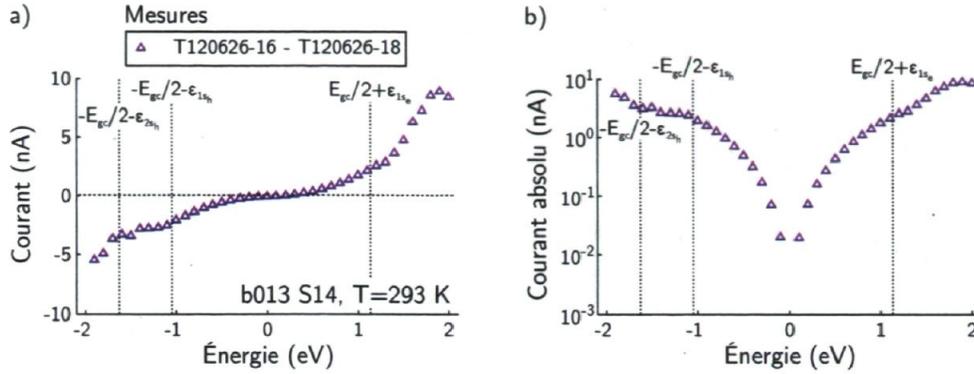


FIGURE 4.19 – a) Courbe du courant corrigé du transport par un ou plusieurs cQD de CdSe en fonction de l'énergie eV_{SD} . b) Valeur absolue du courant corrigé sur une échelle verticale logarithmique. Les potentiels électrochimiques calculés du cQD à un électron et à un trou sont indiqués, ainsi que le premier niveau du spectre d'addition impliquant le deuxième niveau du spectre de confinement, $2s_h$.

par des états de piège a récemment été étudié par spectroscopie par effet tunnel pour des cQD de CdSe-ZnS [109].

La mesure de la figure 4.19 présente un plateau dans l'intervalle d'énergie entre $-E_{gc}/2 - \epsilon_{1s_h}$ et $-E_{gc}/2 - \epsilon_{2s_h}$. En effet, le courant devrait être constant entre deux niveaux du spectre d'addition puisque le nombre de niveaux dans la fenêtre de transport est alors constant. Alors que $-E_{gc}/2 - \epsilon_{1s_h}$ peut être associée à μ_{-1} , il est difficile de savoir si $-E_{gc}/2 - \epsilon_{2s_h}$ correspond au cQD à cinq trous (μ_{-5} , éq. 4.9) ou au cQD à un trou dans son premier niveau excité ($\mu_{-1}^{(1,0)} = -E_{gc}/2 - \epsilon_{2s_h} - E_C/2$), malgré la différence de $4E_C$ entre les deux situations.

L'intervalle en énergie pour lequel aucun courant ne circule dans le système est donné par

$$\mu_1 - \mu_{-1} = E_{gc} + \epsilon_{1s_e} + \epsilon_{1s_h} + E_C. \quad (4.13)$$

Par contre, alors que la partie du spectre d'addition provenant du confinement quantique est intrinsèque au cQD, l'énergie de charge dépend du dispositif dans lequel la mesure est effectuée. Ainsi, afin de comparer pour des cQD de CdSe les calculs de ce travail avec des mesures effectuées par spectroscopie par effet tunnel [106, 107] et des calculs effectués à l'aide d'un modèle atomistique [106, 113], les quantités $E_{gc} + \epsilon_{1s_e} + \epsilon_{1s_h}$ et $\mu_1 - \mu_{-1} - E_C$ sont comparées à la table 4.2^{iv}. Expérimentalement, l'intervalle en énergie pour lequel aucun courant ne circule ($\mu_1 - \mu_{-1}$) est mesuré. De plus, l'énergie de charge E_C est estimé à l'aide de l'intervalle entre les deux premiers pics des spectres d'addition

iv. La quantité $\mu_1 - \mu_{-1}$ ne peut être obtenue à partir de la mesure de la figure 4.19 puisqu'aucun intervalle de courant nul n'est observé.

Quantité	Valeur (eV)	Référence	
$E_{gc} + \epsilon_{1se} + \epsilon_{1sh}$	2.14	Ce travail	Théorique
$\mu_1 - \mu_{-1} - E_C$	2.16	[113]	Théorique
$\mu_1 - \mu_{-1} - E_C$	2.22	[107]	Expérimentale

TABLE 4.2 – Comparaison de la valeur de $E_{gc} + \epsilon_{1se} + \epsilon_{1sh}$ calculée dans ce travail avec les valeurs calculées et mesurées de $\mu_1 - \mu_{-1} - E_C$ dans la littérature pour des cQD de CdSe d'un diamètre de 4.5 nm.

des électrons ou des trous selon l'équation 4.10. Ainsi, la quantité $\mu_1 - \mu_{-1} - E_C$ peut être évaluée expérimentalement.

Les valeurs calculées à l'aide du modèle de confinement fini concordent ainsi avec des mesures expérimentales et des calculs théoriques de la littérature pour des cQD de CdSe de tailles semblables. De plus, en considérant que l'énergie de charge ne peut être résolue, les calculs de ce travail correspondent qualitativement avec nos mesures de transport effectuées pour des cQD de CdSe et de CdSe/CdS. Le modèle de confinement semble donc fournir un cadre théorique suffisant pour décrire à la fois les mesures en transport électrique et les mesures optiques. En effet, comme il a été vu à la section 2.3, le calcul de NumcQDs2 de l'énergie du premier niveau excitonique pour les cQD de CdSe reproduit bien les valeurs mesurées en spectroscopie d'absorption.

Dans le cas des cQD de CdSe/CdS, la coquille de CdS fournit une barrière tunnel pour au moins un des porteurs de charge^v. Par contre, la coquille joue le rôle d'une barrière tunnel seulement si $|eV_{SD}| \lesssim E_{gs}/2$. Ainsi, le blocage de Coulomb ne peut être observé dans le transport que dans la fenêtre énergétique

$$\mu_1 < eV_{SD} < \mu_1 + V_{0e}, \quad (4.14)$$

$$\mu_{-1} > eV_{SD} > \mu_{-1} - V_{0h}, \quad (4.15)$$

pour des électrons et des trous respectivement. Ainsi, dans le cas d'un confinement de type I ($V_{0e,h} > 0$), les mesures de transport dans un cQD coeur-coquille permettent en principe de mesurer V_{0e} et V_{0h} , c'est-à-dire l'alignement des bandes des deux semiconducteurs composant l'hétérostructure.

v. Selon le modèle de confinement fini établi au chapitre 2, $V_{0e} \approx 0$ eV et donc $V_{0h} \approx 0.75$ eV.

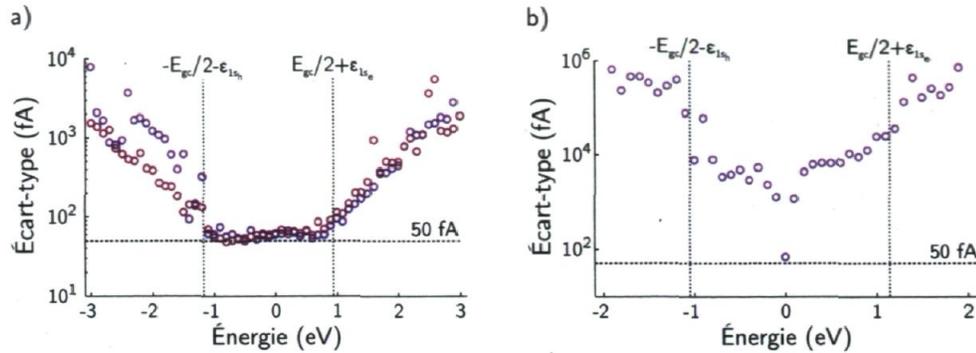


FIGURE 4.20 – Écart-type des cent mesures de courant des mesures de transport par les cQD a) de CdSe/CdS et b) de CdSe en fonction de l'énergie eV_{SD} . Les estimations des premiers niveaux des spectres d'addition des électrons et des trous sont aussi indiquées.

4.5 Bruit télégraphique

Comme il a été vu à la section 3.4, le montage expérimental permet des mesures de courant avec un écart-type d'environ 50 fA. Par contre, les mesures de transport des figures 4.9 à 4.13 sont assez bruyantes. À la figure 4.20 a), les écarts-type des cent mesures de courant pour chaque tension en deçà des tensions de seuils, calculées à la section précédente, sont près de la valeur de référence de 50 fA. Par contre, pour des tensions absolues supérieures, l'écart-type augmente quasi-linéairement jusqu'à atteindre des valeurs aussi grande que 10 pA pour un courant d'environ -60 pA [fig. 4.9]. À la figure 4.20 b), l'écart-type est systématiquement plus grand que 50 fA, même pour des énergies entre les premiers niveaux des spectres d'addition des électrons et des trous, tout comme un courant circulait dans le système aussitôt qu'une tension était appliquée entre la source et le drain [fig. 4.19]. Il est tout de même possible de voir que le bruit devient encore plus important lorsque le transport s'effectue par les états des spectres d'addition du cQD de CdSe.

Les figures 4.21 a) et b) montrent respectivement les traces temporelles du courant des mesures des figures 4.18 et 4.19 pour diverses tensions correspondant à $eV_{SD} > \mu_1$ et $eV_{SD} < \mu_{-1}$. Ces traces temporelles révèlent la présence de bruit télégraphique avec des variations relatives à la valeur moyenne du courant aussi importantes que $\pm 20\%$ entre deux ou trois paliers de courant. Le bruit télégraphique est d'autant plus évident pour des énergies eV_{SD} inférieures à $\mu_{-1} \approx 1.18$ eV et $\mu_{-1} \approx 1.05$ eV pour les figures 4.21 a) et b) respectivement. Pour le transport par un cQD de CdSe de la figure 4.19, les traces pour $eV_{SD} > \mu_1 \approx 1.13$ eV, montre aussi la présence de bruit télégraphique. Par contre, les amplitudes des variations relatives sont plus faibles et le nombre d'événement de changement du courant entre différents paliers sont moins nombreux. Le bruit télégra-

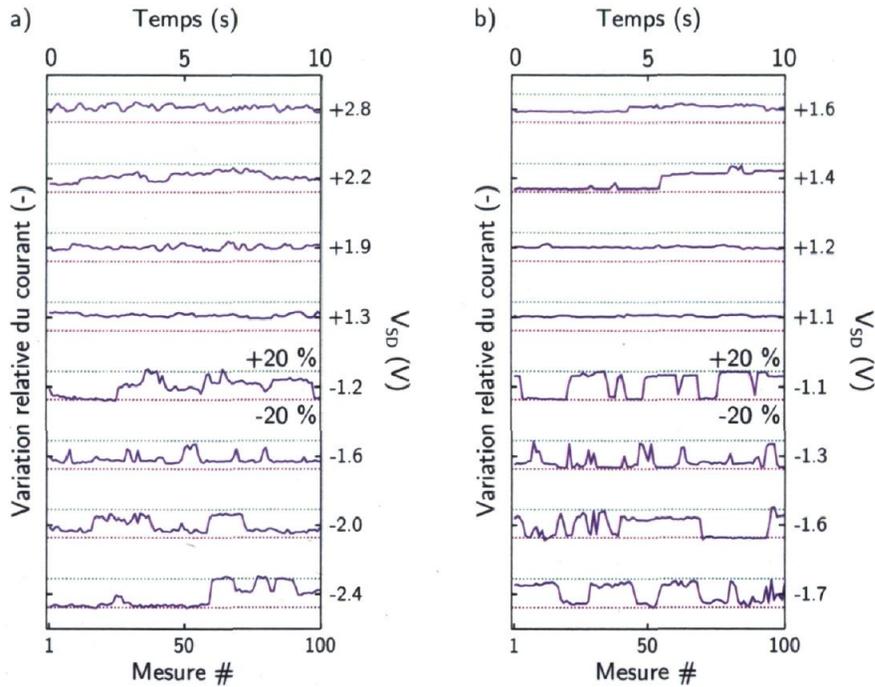


FIGURE 4.21 – Traces temporelles du courant des mesures de transport par les cQD a) de CdSe/CdS et b) de CdSe pour différentes énergies eV_{SD} . Il est possible de distinguer deux ou trois niveaux de courant en a) et en b) lorsque $eV_{SD} < \mu_{-1}$. Le temps correspondant à chaque point de la trace n'est pas directement mesuré. Par contre, des mesures subséquentes ont permis de déterminer que l'intervalle moyen entre les points est de 100 ms.

phique semble donc plus important lorsque le transport s'effectue par les niveaux du spectre d'addition des trous que par ceux des électrons. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les pièges sont situés plus près de la bande de valence que de conduction, ce qu'une étude théorique récente a justement mis en évidence [114].

La figure 4.22 a) présente à nouveau la courbe IV de référence du dispositif de la figure 4.9. L'écart-type des traces temporelles est significativement plus grand que la valeur de référence de 50 fA pour des tensions jusqu'à -0.8 V [fig. 4.22 b)]. Par contre, pour des tensions supérieures, le bruit dans les mesures est très près du bruit du système de mesure. En fait, le bruit supplémentaire dans les premières mesures est causé par des effets capacitifs produits par le passage rapide de $V_{SD} = 0 \text{ V} \rightarrow 3 \text{ V}$ au début de la prise des données. En effet, comme le montrent les traces temporelles de la figure 4.22 c), les variations importantes des premières mesures ne sont pas aléatoires mais correspondent plutôt à des décroissances exponentielles. Ainsi, le bruit télégraphique n'est pas présent lorsque la courbe IV est celle d'un nanogap vide et est ainsi intrinsèque au transport par les cQD.

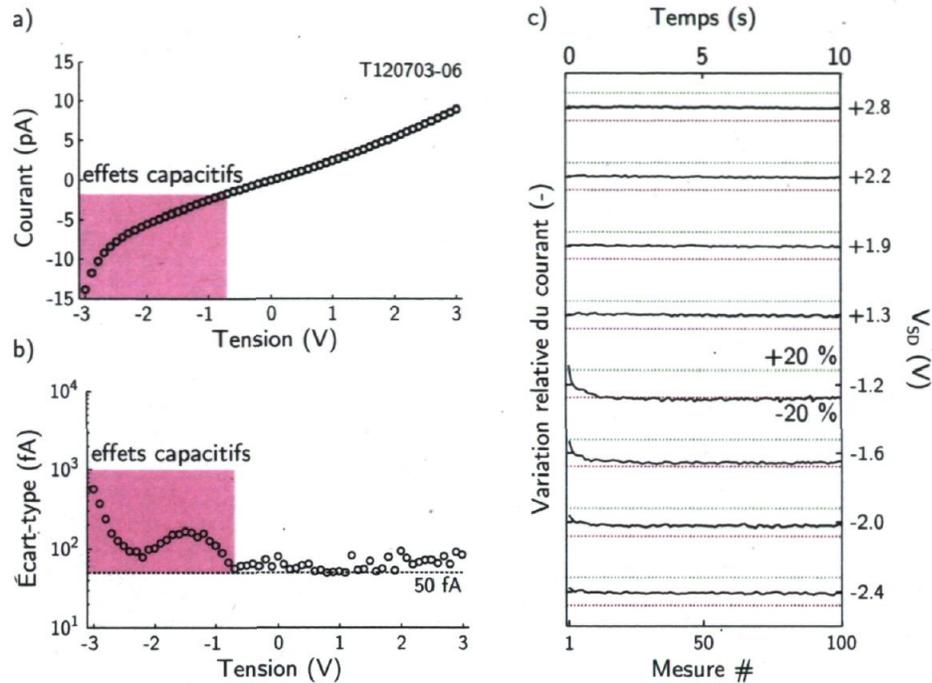


FIGURE 4.22 – a) Courbe IV de la mesure de référence pour les mesures de transport de la figure 4.9. b) Écart-type des cent mesures de courant pour chaque tension de la courbe IV en a). Les écarts-types plus élevés au début de la mesure sont causés par des effets capacitifs. c) Traces temporelles du courant pour les mêmes tensions V_{SD} qu'à la figure 4.21 b), ne montrant aucun bruit télégraphique.

Comme il a été mentionné à la sous-section 2.2.2, la distribution de probabilité de la durée des états dans le bruit télégraphique de l'intensité de PL de cQD uniques est habituellement une loi de puissance. Le nombre d'évènement de changement du courant dans les données des figures 4.21 a) et b) est par contre insuffisant pour vérifier si le bruit télégraphique dans le transport de cQD de CdSe/CdS et de CdSe est aussi caractérisé par une loi de puissance. Des mesures plus longues sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

L'origine du bruit télégraphique dans différents systèmes est généralement attribué à des charges capturées dans des états de piège [44–46, 115, 116]. Cette hypothèse est très près d'un des premiers modèles théoriques voulant expliquer le clignotement en photoluminescence [117] selon lequel un électron est éjecté du cQD dans un état accepteur d'électrons près ou à la surface du cQD [56]. Le cQD est alors chargé positivement et les excitons optiquement créés se recombinent alors non radiativement par un processus Auger jusqu'à ce que le cQD soit neutre. Bien que certains raffinements de ce modèle soient nécessaires pour décrire toutes les observations expérimentales [56], on pourrait postuler à la lumière de nos résultats qu'il existe un lien entre le bruit télégraphique

[fig. 4.22], le clignotement en PL [fig. 2.6] et la diffusion spectrale [fig. 2.7].

Conclusion

En résumé, le cadre théorique général de la spectroscopie par transport électrique a d'abord été présenté. L'équivalence entre un SET et un cQD connecté par des molécules à deux des trois terminaux d'une structure a été établie. Par la suite, il a été montré comment la grille permet le contrôle électrostatique de la charge de l'île d'un SET par blocage de Coulomb. Les mesures spectroscopiques pouvant être effectuées en transport en régime linéaire et non linéaire ont ensuite été exposées.

Par la suite, les cQD synthétisés pour nos travaux ont été présentés avec certaines de leurs propriétés optiques. Un modèle de confinement fini permettant le calcul de l'énergie des états des électrons et des trous pour des cQD de géométrie sphérique a été établi. Ce modèle a permis d'expliquer le changement de l'énergie de l'état excitonique fondamental lors de la croissance d'une coquille semiconductrice. En particulier, la comparaison des calculs avec les valeurs expérimentales pour des cQD de CdSe/CdS à coquille épaisse a permis de déterminer que cette hétérostructure possède un confinement où l'électron est délocalisé dans toute la structure du cQD alors que le trou est confiné dans le coeur de CdSe.

Les aspects expérimentaux de la réalisation d'un SET composé d'un cQD ont ensuite été présentés. Deux microstructures différentes ont été définies par photolithographie sur des substrats de silicium dopés *p* avec une couche de SiO₂ de 100 nm. La première microstructure utilise le substrat de silicium comme grille globale alors que la deuxième microstructure permet l'utilisation de grilles locales, individuelles à chaque dispositif. La gravure par FIB a ensuite été utilisée pour définir les trois terminaux du SET. La source et le drain ont été séparés par un nanogap pouvant connecter des cQD aussi petits que 4 nm alors que la grille a été séparée du nanogap d'une distance d'environ 100 nm. Des cQD de CdSe/CdS à coquille épaisse de 12.7 nm et de CdSe de 4.2 nm de diamètre ont été incorporés aux échantillons après que ceux-ci aient été fonctionnalisés par du 1,6-hexanedithiol. Un montage expérimental permettant des mesures de courant avec un bruit aussi faible que 40 fA a été mis en place afin de caractériser les échantillons avant et après l'incorporation des cQD.

Finalement, les mesures de transport électrique ont été présentées. Les fuites de courant entre les terminaux des dispositifs et le substrat ont été caractérisées par une connexion non ohmique de type Schottky. Ces barrières de Schottky ont été étudiées à $T = 78$ K et leur capacité de photodétection a été démontrée. Le courant de fuite total entre les sources et le drain a été mesuré, confirmant que la méthode établie permet de fabriquer des nanogaps possédant des résistances entre $87.1 \text{ G}\Omega$ et $181 \text{ G}\Omega$. Après l'incorporation des cQD, des mesures à deux terminaux à température de la pièce sur treize dispositifs différents ont permis d'identifier cinq dispositifs significativement différents des autres. Un courant excédentaire par rapport à une courbe IV de référence a été identifié comme étant le transport par un ou plusieurs cQD. Les calculs des tensions de seuil à partir desquelles le courant circule dans le système, effectués à l'aide du modèle de confinement fini établi, correspondent approximativement aux mesures de transport qui ont été effectuées. La présence de courant en deçà de ces tensions a permis d'émettre l'hypothèse de la présence de transport électrique par des états de pièges présents à l'intérieur de la bande interdite d'un cQD de CdSe connecté. Les mesures de transport ont aussi révélé la présence de bruit télégraphique dans le courant surtout lorsque le transport s'effectue par les niveaux du spectre d'addition des trous. Ce bruit télégraphique montre respectivement trois et deux niveaux pour les cQD de CdSe/CdS et de CdSe, avec dans les deux cas des variations relatives à la valeur moyenne du courant aussi grandes que $\pm 20\%$. Puisque le bruit télégraphique en transport et le clignotement en PL peuvent en partie être expliqués par la capture de charges dans des états de pièges présents près ou à la surface du cQD, on fait l'hypothèse que ces deux phénomènes sont liés.

Pour le futur du projet, il serait d'abord important de reproduire les résultats présentés. Entre autres, les mesures sur deux des cinq dispositifs montrant du transport possédaient les deux différents types de cQD. Même s'il a été possible d'identifier la nature des cQD de ces deux dispositifs, des mesures sur de nouveaux échantillons avec un seul type de cQD permettraient de valider ou d'invalider ces identifications. De plus, la caractérisation électrique de nouveaux échantillons serait nécessaire pour valider l'identification des courbes IV des nanogaps vides pour de plus grands intervalles de tension, comme ceux utilisés pour les mesures de transport à deux terminaux. Ceci permettrait aussi d'obtenir des courbes IV de référence avant l'ajout de cQD, qui seront plus fiables que celles utilisées dans le travail présenté. De plus, des mesures de bruit télégraphique de plus longues durées permettraient d'effectuer une analyse statistique de la distribution de probabilité de la durée des différents états de courant. Il serait alors possible de comparer cette distribution de probabilité avec celles obtenues sur d'autres cQD uniques de la même population afin d'appuyer l'hypothèse de l'existence d'un lien entre le bruit télégraphique en transport et le clignotement en PL.

Par la suite, le plein potentiel des échantillons fabriqués pourrait être exploité en effectuant des mesures à basse température. Avec une énergie de charge estimée de 50 meV, il serait possible d'observer le blocage de Coulomb à $T = 78$ K. Des mesures à trois terminaux à basse température permettraient l'observation de diamants de Coulomb et ainsi d'effectuer des mesures spectroscopiques des énergies d'addition de N électrons et de N trous ainsi que des niveaux excités du cQD à N électrons ou N trous. À l'aide de ces expériences, il serait possible d'optimiser la géométrie de la grille afin d'augmenter son bras de levier et ainsi augmenter le nombre d'états de charge accessibles du cQD [118,119]. Les mesures pourraient aussi être effectuées sur d'autres types de cQD, entre autres les cQD dopés d'ions Mn^{2+} [120]. Par contre, afin d'améliorer le taux de succès de la connexion d'un cQD dans un nanogap, la fabrication de nanogap de tailles inférieures à ceux fabriqués dans cette étude serait importante. Le bris d'un nanofil par électromigration est une méthode de fabrication de nanogap intéressante permettant de réaliser des nanogaps aussi petit que 1 nm [121]. De plus, la combinaison de la photolithographie et de la lithographie à faisceau d'électrons pourrait être utilisée afin d'éliminer la gravure par FIB, supprimant ainsi la présence d'ions de gallium implantés.

Une avenue très intéressante à explorer est la combinaison des mesures en transport électrique et des mesures optiques. Par contre, les dispositifs actuels ont une densité de cQD élevée près du cQD connecté dans le nanogap. Ainsi, lors de mesures en PL par exemple, plusieurs cQD seraient excités par le faisceau laser et il serait alors quasiment impossible de distinguer la PL provenant du cQD connecté de celle des autres cQD. Une technique de connexion des cQD plus sélective devrait alors être utilisée, comme la diélectrophorèse [88] et le placement d'un cQD dans le nanogap à l'aide d'un microscope à force atomique [92]. Par contre, la spectroscopie du photocourant, où le courant circulant dans le dispositif est mesuré en fonction de la longueur d'onde d'une lumière incidente, pourrait en théorie être effectuée sur les dispositifs actuels. En effet, même si tous les cQD près du cQD connecté absorbent une partie de la lumière incidente, le photocourant est récolté seulement pour le cQD dans le nanogap. La spectroscopie du photocourant pourrait donner des informations similaires à celles obtenues par la spectroscopie en absorption, mais sur cQD unique au lieu d'une population, éliminant ainsi la majeure partie de l'élargissement inhomogène des transitions.

Dans l'éventualité où une technique sélective de connexion des cQD dans les nanogaps est développée, une multitude d'expériences combinant le transport et l'optique pourrait être réalisée. Il serait alors possible d'étudier directement la corrélation entre le bruit télégraphique en transport et du clignotement en PL par la mesure simultanée du courant et de l'intensité de PL, ou simplement en étudiant la distribution de probabilité de la durée des différents états de courant et d'intensité de PL sur le même cQD.

En se plaçant en régime de blocage de Coulomb, il serait aussi intéressant d'étudier l'effet du contrôle de la charge du cQD sur le clignotement et la diffusion spectrale. En résolvant spectralement la PL du cQD, il serait aussi possible de mesurer l'énergie de la PL d'excitons chargés positivement ou négativement en contrôlant la charge du cQD par blocage de Coulomb [122]. Finalement, il serait possible d'étudier les effets du pompage optique sur les propriétés en transport [111, 123, 124].

Au final, les bases expérimentales et théoriques de l'étude par transport électrique de cQD ont été établies. Ceci ouvre la voie à des études combinant le transport et l'optique, permettant potentiellement de sonder et de contrôler le clignotement en PL d'une façon innovatrice. De plus, le contrôle de l'état de charge d'un cQD par blocage de Coulomb est le premier pas vers des applications en lien avec l'informatique quantique.

Bibliographie

- [1] David L. Klein, Richard Roth, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, and Paul L. McEuen. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. *Nature*, 389 :699–701, 1997.
- [2] R. P. Feynman. Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics*, 21(6-7) :467–488, June 1982.
- [3] C. H. Bennett and D. P. DiVincenzo. Quantum information and computation. *Nature*, 404(6775) :247–255, March 2000.
- [4] Alberto Politi, Jonathan C. F. Matthews, and Jeremy L. O’Brien. Shor’s Quantum Factoring Algorithm on a Photonic Chip. *Science*, 325(5945) :1221, September 2009.
- [5] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, and J. L. O’Brien. Quantum computers. *Nature*, 464(7285) :45–53, 2010.
- [6] Peter W. Shor. Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer. *SIAM Journal on Computing*, 26(5) :1484–1509, 1997.
- [7] Daniel Loss and D. P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Physical Review A*, 57(1) :120–126, 1998.
- [8] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen. Spins in few-electron quantum dots. *Reviews of modern physics*, 79(4) :1217–1265, 2007.
- [9] K. C. Nowack, M. Shafiei, M. Laforest, G. E. D. K. Prawiroatmodjo, L. R. Schreiber, C. Reichl, W. Wegscheider, and L. M. K. Vandersypen. Single-Shot Correlations and Two-Qubit Gate of Solid-State Spins. *Science*, 333(6047) :1269–1272, August 2011.
- [10] M. D. Shulman, O. E. Dial, S. P. Harvey, H. Bluhm, V. Umansky, and A. Yacoby. Demonstration of Entanglement of Electrostatically Coupled Singlet-Triplet Qubits. *Science*, 336(6078) :202–205, April 2012.
- [11] R. Brunner, Y.-S. Shin, T. Obata, M. Pioro-Ladrière, T. Kubo, K. Yoshida, T. Taniyama, Y. Tokura, and S. Tarucha. Two-Qubit Gate of Combined Single-Spin

- Rotation and Interdot Spin Exchange in a Double Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 107 :1–4, September 2011.
- [12] A. V. Khaetskii, Daniel Loss, and Leonid Glazman. Electron spin decoherence in quantum dots due to interaction with nuclei. *Physical Review Letters*, 88(18) :1–4, 2002.
- [13] I. A. Merkulov, Al. L. Efros, and M. Rosen. Electron spin relaxation by nuclei in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 65(20) :1–8, 2002.
- [14] R. Hanson and D. D. Awschalom. Coherent manipulation of single spins in semiconductors. *Nature*, 453 :1043–1049, 2008.
- [15] Moritz Fuchs, Valentin Rychkov, and Björn Trauzettel. Spin decoherence in graphene quantum dots due to hyperfine interaction. *Physical Review B*, 86(8) :1–16, August 2012.
- [16] Zhan Shi, C. B. Simmons, J. R. Prance, John King Gamble, Teck Seng Koh, Yun-Pil Shim, Xuedong Hu, D. E. Savage, M. G. Lagally, M. A. Eriksson, Mark Friesen, and S. N. Coppersmith. Fast Hybrid Silicon Double-Quantum-Dot Qubit. *Physical Review Letters*, 108(14) :1–5, April 2012.
- [17] Björn Trauzettel, Denis V. Bulaev, Daniel Loss, and Guido Burkard. Spin qubits in graphene quantum dots. *Nature Physics*, 3(3) :192–196, February 2007.
- [18] C. Le Gall, A. Brunetti, H. Boukari, and L. Besombes. Electron-nuclei spin dynamics in II-VI semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 85(19) :1–14, May 2012.
- [19] Krzysztof Iniewski. *Nano-Semiconductors : Devices and Technology*. CRC Press, 1st edition, 2011.
- [20] Thomas Ihn. *Semiconductor nanostructures*. Oxford University Press, 2010.
- [21] M. Piore-Ladrière. *Étude par spectroscopie de Coulomb de points quantiques latéraux individuels et couplés*. PhD thesis, Université de Sherbrooke, 2005.
- [22] Leo P. Kouwenhoven and Paul L. McEuen. Single Electron Transport Through a Quantum Dot. In Gregory L. Timp, editor, *Nanotechnology*, chapter 13, pages 471–535. Springer, 1998.
- [23] David S. Duncan, Carol Livermore, Robert M. Westervelt, Kevin D. Maranowski, and Arthur C. Gossard. Direct measurement of the destruction of charge quantization in a single-electron box. *Applied Physics Letters*, 74(7) :1045–1047, 1999.
- [24] H. Grabert and M. Devoret. *Single Charge Tunneling : Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*. Springer, 1992.
- [25] C. W. J. Beenakker. Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Physical Review B*, 44(4) :1646–1656, 1991.
- [26] P. A. Lee and A. Douglas Stone. Universal conductance fluctuations in metals. *Physical Review Letters*, 55(15) :1622–1625, 1985.

- [27] S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley, 1st edition, 2005.
- [28] S. V. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. Cambridge University Press, 1st edition, 1998.
- [29] P. Harrison. *Quantum wells, wires and dots : theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. Wiley, 3rd edition, 2005.
- [30] A. P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271(5251) :933–937, 1996.
- [31] G. Pellegrini, G. Mattei, and P. Mazzoldi. Finite depth square well model : Applicability and limitations. *Journal of Applied Physics*, 97(07) :1–8, 2005.
- [32] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19) :8706–8715, 1993.
- [33] Xiaogang Peng, Michael C. Schlamp, Andreas V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 119(30) :7019–7029, 1997.
- [34] J. Jack Li, Y. Andrew Wang, Wenzhuo Guo, Joel C. Keay, Tetsuya D. Mishima, Matthew B. Johnson, and Xiaogang Peng. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(41) :12567–12575, October 2003.
- [35] Benoit Mahler, Piernicola Spinicelli, Stéphanie Buil, Xavier Quelin, Jean-Pierre Hermier, and Benoit Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature Materials*, 7 :659–664, August 2008.
- [36] V. Veilleux, D. Lachance-Quirion, K. Doré, D. B. Landry, P. G. Charette, and C. N. Allen. Strain-induced effects in colloidal quantum dots : lifetime measurements and blinking statistics. *Nanotechnology*, 21(13) :1–6, April 2010.
- [37] D. J. Norris and M. G. Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 53(24) :16338–16346, June 1996.
- [38] Su-Huai Wei and Alex Zunger. Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, 72(16) :2011–2013, 1998.
- [39] V. Turck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, and R. Steingruber. Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 61(15) :9944–9947, 2000.

- [40] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J. M. Garcia, and P. M. Petroff. Multiexciton Spectroscopy of a Single Self-Assembled Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 80(22) :4991–4994, June 1998.
- [41] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen. Observation of the dark exciton in CdSe quantum dots. *Physical Review Letters*, 75(20) :3728–3731, 1995.
- [42] F. Cichos, C. von Borczyskowski, and M. Orrit. Power-law intermittency of single emitters. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 12 :272 – 284, 2007.
- [43] Mao Ye and Peter C. Searson. Blinking in quantum dots : The origin of the grey state and power law statistics. *Physical Review B*, 84(12) :1–8, September 2011.
- [44] M-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto, and L. Samuelson. Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots. *Physical Review B*, 59(16) :10725–10729, 1999.
- [45] D. Taubert, M. Pioro-Ladrière, D. Schröer, D. Harbusch, A. S. Sachrajda, and S. Ludwig. Telegraph Noise in Coupled Quantum Dot Circuits Induced by a Quantum Point Contact. *Physical Review Letters*, 100(17) :1–4, 2008.
- [46] N. J. Tao. Electron transport in molecular junctions. *Nature Nanotechnology*, 1 :173–81, December 2006.
- [47] Jing Zhao, Gautham Nair, Brent R. Fisher, and Mounqi G. Bawendi. Challenge to the charging model of semiconductor-nanocrystal fluorescence intermittency from off-state quantum yields and multiexciton blinking. *Physical Review Letters*, 104(15) :104, 2010.
- [48] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Milan Sykora, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov, and Han Htoon. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*, 479 :203–207, November 2011.
- [49] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Jennifer A. Hollingsworth, Han Htoon, and Victor I. Klimov. Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots. *Nature Communications*, 3 :1–7, June 2012.
- [50] Todd D. Krauss and Jeffrey J. Peterson. Quantum dots : A charge for blinking. *Nature Materials*, 11 :14–16, December 2011.
- [51] Yongfen Chen, Javier Vela, Han Htoon, Joanna L. Casson, Donald J. Werder, David A. Bussian, Victor I. Klimov, and Jennifer A. Hollingsworth. "Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15) :5026–5027, April 2008.
- [52] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier. Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Physical Review Letters*, 102(13) :1–4, March 2009.

- [53] Sean A. Blanton, Margaret A. Hines, and Philippe Guyot-Sionnest. Photoluminescence wandering in single CdSe nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 69(25) :3905–3907, 1996.
- [54] S. A. Empedocles and M. G. Bawendi. Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(11) :1826–1830, 1999.
- [55] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Physical Review Letters*, 85(15) :3301–3304, 2000.
- [56] Pavel Frantsuzov, Masaru Kuno, Bolzsar Janko, and Rudolph A. Marcus. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. *Nature Physics*, 4(7) :519–522, 2008.
- [57] D. J. BenDaniel and C. B. Duke. Space-charge effects on electron tunneling. *Physical Review*, 152(2) :683–692, 1966.
- [58] Karuna K. Nanda, F. Einar Kruis, and Heinz Fissan. Energy levels in embedded semiconductor nanoparticles and nanowires. *Nano Letters*, 1(11) :605–611, 2001.
- [59] Matthew T Frederick, Victor a Amin, Laura C Cass, and Emily a Weiss. A molecule to detect and perturb the confinement of charge carriers in quantum dots. *Nano Letters*, 11(12) :5455–60, December 2011.
- [60] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 15(14) :2854–2860, 2003.
- [61] Renguo Xie, Ute Kolb, Jixue Li, Thomas Basché, and Alf Mews. Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/ZnO. 5Cd0. 5S/ZnS multi-shell nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20) :7480–7488, 2005.
- [62] S. Brovelli, R. D. Schaller, S. A. Crooker, F. García-Santamaría, Y. Chen, R. Viswanatha, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, and V. I. Klimov. Nano-engineered electron-hole exchange interaction controls exciton dynamics in core-shell semiconductor nanocrystals. *Nature Communications*, 2 :1–8, January 2011.
- [63] Florencio García-Santamaría, Yongfen Chen, Javier Vela, Richard D. Schaller, Jennifer A. Hollingsworth, and Victor I. Klimov. Suppressed Auger Recombination in "Giant" Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance. *Nano Letters*, 9(10) :3482–3488, October 2009.
- [64] Florencio García-Santamaría, Sergio Brovelli, Ranjani Viswanatha, Jennifer A. Hollingsworth, Han Htoon, Scott A. Crooker, and Victor I. Klimov. Breakdown of volume scaling in Auger recombination in CdSe/CdS heteronanocrystals : the role of the core-shell interface. *Nano Letters*, 11 :687–693, February 2011.

- [65] Amit Sitt, Fabio Della Sala, Gabi Menagen, and Uri Banin. Multiexciton engineering in seeded core/shell nanorods : transfer from type-I to quasi-type-II regimes. *Nano Letters*, 9(10) :3470–3476, October 2009.
- [66] Maria Grazia Lupo, Fabio Della Sala, Luigi Carbone, Margherita Zavelani-Rossi, Angela Fiore, Larry Lüer, Dario Polli, Roberto Cingolani, Liberato Manna, and Guglielmo Lanzani. Ultrafast electron-hole dynamics in core/shell CdSe/CdS dot/rod nanocrystals. *Nano letters*, 8(12) :4582–4587, December 2008.
- [67] Abhilash Sugunan, Yichen Zhao, Somak Mitra, Lin Dong, Shanghua Li, Sergei Popov, Saulius Marcinkevicius, Muhammet S Toprak, and Mamoun Muhammed. Synthesis of tetrahedral quasi-type-II CdSe-CdS core-shell quantum dots. *Nanotechnology*, 22(42) :1–7, September 2011.
- [68] H. X. Qian, W. Zhou, X. M. Li, J. M. Miao, and L. E. N. Lim. Accurate detection of interface between SiO₂ film and Si substrate. *Applied Surface Science*, 253 :5511–5515, April 2007.
- [69] Q. Wang, Q. Luo, and C. Z. Gu. Nickel silicide nanowires formed in pre-patterned SiO₂ trenches and their electrical transport properties. *Nanotechnology*, 18(19) :1–5, May 2007.
- [70] Vidyut Gopal, Velimir R. Radmilovic, Chiara Daraio, Sungho Jin, Peidong Yang, and Eric A. Stach. Rapid Prototyping of Site-Specific Nanocontacts by Electron and Ion Beam Assisted Direct-Write Nanolithography. *Nano Letters*, 4(11) :2059–2063, November 2004.
- [71] Takashi Nagase, Kenji Gamo, Tohru Kubota, and Shinro Mashiko. Maskless fabrication of nanoelectrode structures with nanogaps by using Ga focused ion beams. *Microelectronic Engineering*, 78-79 :253–259, March 2005.
- [72] T. Blom, K. Welch, M. Stromme, E. Coronel, and K. Leifer. Fabrication and characterization of highly reproducible, high resistance nanogaps made by focused ion beam milling. *Nanotechnology*, 18(28) :1–6, July 2007.
- [73] Takashi Nagase, Kenji Gamo, Tohru Kubota, and Shinro Mashiko. Direct fabrication of nano-gap electrodes by focused ion beam etching. *Thin Solid Films*, 499 :279–284, March 2006.
- [74] David L. Klein, Paul L. McEuen, Janet E. Bowen Katari, Richard Roth, and A. Paul Alivisatos. An approach to electrical studies of single nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 68(18) :2574–2576, 1996.
- [75] Norio Okabayashi, Kosuke Maeda, Taro Muraki, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima. Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 100(3) :1–3, 2012.

- [76] August Dorn, Hao Huang, and Mounji G. Bawendi. Electroluminescence from Nanocrystals in an Electromigrated Gap Composed of Two Different Metals. *Nano Letters*, 8(5) :1347–1351, 2008.
- [77] W. Rippard, a. Perrella, F. Albert, and R. Buhrman. Ultrathin Aluminum Oxide Tunnel Barriers. *Physical Review Letters*, 88(4) :046805, January 2002.
- [78] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2) :301–303, 1999.
- [79] Vincent B. Engelkes, Jeremy M. Beebe, and C. Daniel Frisbie. Length-dependent transport in molecular junctions based on SAMs of alkanethiols and alkanedithiols : effect of metal work function and applied bias on tunneling efficiency and contact resistance. *Journal of the American Chemical Society*, 126(43) :14287–14296, December 2004.
- [80] Magnus Paulsson, Casper Krag, Thomas Frederiksen, and Mads Brandbyge. Conductance of alkanedithiol single-molecule junctions : a molecular dynamics study. *Nano Letters*, 9(1) :117–121, January 2009.
- [81] Norio Okabayashi, Magnus Paulsson, Hiromu Ueba, Youhei Konda, and Tadahiro Komeda. Inelastic Tunneling Spectroscopy of Alkanethiol Molecules : High-Resolution Spectroscopy and Theoretical Simulations. *Physical Review Letters*, 104(7) :1–4, February 2010.
- [82] T. Sato and H. Ahmed. Observation of a Coulomb staircase in electron transport through a molecularly linked chain of gold colloidal particles. *Applied Physics Letters*, 70(20) :2759–2761, 1997.
- [83] M. Drndić, MV Jarosz, NY Morgan, MA Kastner, and MG Bawendi. Transport properties of annealed CdSe colloidal nanocrystal solids. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7498, 2002.
- [84] Lauren J Willis, Jessamyn a Fairfield, Tali Dadosh, Michael D Fischbein, and Marija Drndic. Controlling nanogap quantum dot photoconductivity through optoelectronic trap manipulation. *Nano Letters*, 9(12) :4191–7, December 2009.
- [85] Hugo Romero and Marija Drndic. Coulomb Blockade and Hopping Conduction in PbSe Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 95(15) :1–4, October 2005.
- [86] Weillie Zhou and Zhong Lin Wang, editors. *Scanning Microscopy for Nanotechnology : Techniques and Applications*. Springer, 1st edition, 2006.
- [87] M. Zharnikov and M. Grunze. Modification of thiol-derived self-assembling monolayers by electron and x-ray irradiation : Scientific and lithographic aspects. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 20(5) :1793–1807, 2002.
- [88] Saiful I. Khondaker, Kang Luo, and Zhen Yao. The fabrication of single-electron transistors using dielectrophoretic trapping of individual gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 21(9) :1–4, March 2010.

- [89] S. H. Hong, H. K. Kim, K. H. Cho, S. W. Hwang, J. S. Hwang, and D. Ahn. Fabrication of single electron transistors with molecular tunnel barriers using ac dielectrophoresis technique. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24(1) :136–138, 2006.
- [90] Donguk Cheon, Sanjeev Kumar, and Gil-Ho Kim. Assembly of gold nanoparticles of different diameters between nanogap electrodes. *Applied Physics Letters*, 96(1) :1–3, 2010.
- [91] Roman Krahne, Tali Dadosh, Yoav Gordin, Amir Yacoby, Hadas Shtrikman, Diana Mahalu, Joseph Sperling, and Israel Bar-Joseph. Nanoparticles and nanogaps : controlled positioning and fabrication. *Physica E*, 17 :498–502, April 2003.
- [92] L. Bitton, D. B. Gutman, R. Berkovits, and A. Frydman. Coexistence of Coulomb Blockade and Zero Bias Anomaly in a Strongly Coupled Nanodot. *Physical Review Letters*, 106(1) :1–4, January 2011.
- [93] P. G. McCafferty, A. Sellai, P. Dawson, and H. Elabd. Barrier characteristics of PtSi/p-Si Schottky diodes as determined from I-V-T measurements. *Solid-State Electronics*, 39(4) :583–592, April 1996.
- [94] E. H. Rhoderick. Metal-Semiconductor Contacts. *IEE Proceedings*, 129(1) :1–14, July 1982.
- [95] D. K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-IEEE Press, 3rd edition, 2006.
- [96] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 3rd edition, 2007.
- [97] Emmanuel Dubois and Guilhem Larrieu. Measurement of low Schottky barrier heights applied to metallic source/drain metal-oxide-semiconductor field effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 96(1) :729–737, 2004.
- [98] Z. Y. Zhang, C. H. Jin, X. L. Liang, Q. Chen, and L.-M. Peng. Current-voltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires. *Applied Physics Letters*, 88(7) :1–3, 2006.
- [99] J. J. Ke, K. T. Tsai, Y. A. Dai, and J. H. He. Contact transport of focused ion beam-deposited Pt to Si nanowires : From measurement to understanding. *Applied Physics Letters*, 100(5) :1–4, 2012.
- [100] J. M. Shannon. Control of Schottky barrier height using highly doped surface layers. *Solid-State Electronics*, 19 :537–543, June 1976.
- [101] Ling Xia, Wengang Wu, Yilong Hao, Yangyuan Wang, and Jun Xu. Characterization of focused-ion-beam-induced damage in n-type silicon using Schottky contact. *Applied Physics Letters*, 88(15) :1–3, 2006.

- [102] Howard C. Card. Aluminum-Silicon Schottky barriers and ohmic contacts in integrated circuits. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 23(6) :538–544, June 1976.
- [103] Gwo-Ji Horng, Chun-Yen Chang, Chia Ho, Ching-Yuan Lee, and T. Y. Huang. The effects of growth temperature on the microstructure and electrical barrier height in PtSi/p-Si(100) Schottky barrier detector. *Thin Solid Films*, 374 :80–84, October 2000.
- [104] K. Kanaya and S. Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 5 :43–58, 1972.
- [105] Uri Banin and Oded Millo. Tunneling and optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54 :465–492, January 2003.
- [106] E. P. A. M. Bakkers, Z. Hens, A. Zunger, A. Franceschetti, L. P. Kouwenhoven, L. Gurevich, and D. Vanmaekelbergh. Shell-tunneling spectroscopy of the single-particle energy levels of insulating quantum dots. *Nano Letters*, 1(10) :551–556, 2001.
- [107] Boaz Alpers, Israel Rubinstein, Gary Hodes, Danny Porath, and Oded Millo. Energy level tunneling spectroscopy and single electron charging in individual CdSe quantum dots. *Applied Physics Letters*, 75(12) :1751–1753, 1999.
- [108] Erik P. A. M. Bakkers and Daniël Vanmaekelbergh. Resonant electron tunneling through semiconducting nanocrystals in a symmetrical and an asymmetrical junction. *Physical Review B*, 62(12) :R7743–R7746, September 2000.
- [109] M. R. Hummon, A. J. Stollenwerk, V. Narayanamurti, P. O. Anikeeva, M. J. Panzer, V. Wood, and V. Bulović. Measuring charge trap occupation and energy level in CdSe/ZnS quantum dots using a scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 81(11) :1–8, 2010.
- [110] Ingmar Swart, Zhixiang Sun, Daniël Vanmaekelbergh, and Peter Liljeroth. Hole-Induced Electron Transport through Core-Shell Quantum Dots : A Direct Measurement of the Electron- Hole Interaction. *Nano Letters*, 10 :1931–1935, 2010.
- [111] Yia-Chung Chang and David Kuo. Theory of charge transport in a quantum dot tunnel junction with multiple energy levels. *Physical Review B*, 77(24) :1–16, June 2008.
- [112] Matthew T. Sheldon, Paul-Emile Trudeau, Taleb Mokari, Lin-Wang Wang, and A. Paul Alivisatos. Enhanced semiconductor nanocrystal conductance via solution grown contacts. *Nano Letters*, 9(11) :3676–3682, 2009.
- [113] Alberto Franceschetti and Alex Zunger. Addition energies and quasiparticle gap of CdSe nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 76(13) :1731–1733, 2000.
- [114] Francisco M. Gómez-Campos and Marco Califano. Hole Surface Trapping in CdSe Nanocrystals : Dynamics, Rate Fluctuations, and Implications for Blinking. *Nano Letters*, 12 :4508–4517, July 2012.

- [115] M. Pioro-Ladrière, John H. Davies, A. R. Long, A. S. Sachrajda, Louis Gaudreau, P. Zawadzki, J. Lapointe, J. Gupta, Z. Wasilewski, and S. Studenikin. Origin of switching noise in GaAs λ AlxGa1 λ SxAs lateral gated devices. *Physical Review B*, 72(11) :1–8, September 2005.
- [116] M. Xiao, I. Martin, E. Yablonovitch, and H. W. Jiang. Electrical detection of the spin resonance of a single electron in a silicon field-effect transistor. *Nature*, 430(July) :435–439, 2004.
- [117] Al. L. Efros and M. Rosen. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 78(6) :1110–1113, February 1997.
- [118] Mariusz Zdrojek, Maria Jose Esplandiu, Amelia Barreiro, and Adrian Bachtold. Electron counting spectroscopy of CdSe quantum dots. *Physical Review Letters*, 102(22) :1–4, June 2009.
- [119] Sujit S. Datta, Douglas R. Strachan, and A. T. Charlie Johnson. Gate coupling to nanoscale electronics. *Physical Review B*, 79(20) :1–9, May 2009.
- [120] Al. L. Efros, E. I. Rashba, and M. Rosen. Paramagnetic Ion-Doped Nanocrystal as a Voltage-Controlled Spin Filter. *Physical Review Letters*, 87(20) :1–4, October 2001.
- [121] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2) :301–303, 1999.
- [122] D. V. Regelman, E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, A. J. Williamson, J. Shumway, A. Zunger, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. Optical spectroscopy of single quantum dots at tunable positive, neutral, and negative charge states. *Physical Review B*, 64(16) :1–7, September 2001.
- [123] K. Shibata, A. Umeno, K. M. Cha, and K. Hirakawa. Photon-Assisted Tunneling through Self-Assembled InAs Quantum Dots in the Terahertz Frequency Range. *Physical Review Letters*, 109(7) :1–5, August 2012.
- [124] David M.-T. Kuo and Yia-Chung Chang. Tunneling current and emission spectrum of a single-electron transistor under optical pumping. *Physical Review B*, 72(8) :1–12, August 2005.
- [125] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [126] R. M. Langford and A. K. Petford-Long. Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(5) :2186–2193, 2001.
- [127] S. A. Campbell. *Fabrication engineering at the micro- and nanoscale*. Oxford University Press, 3rd edition, 2008.

- [128] M. Aceves, J. A. Hernandez, and R. Murphy. Applying statistics to find the causes of variability in aluminum evaporation : a case study. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 5(2) :165–167, 1992.
- [129] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 3rd edition, 2003.
- [130] H. C. Mogul, A. J. Steckl, Gyles Webster, M. Pawlik, and S. Novak. Electrochemical capacitance-voltage depth profiling of nanometer-scale layers fabricated by Ga⁺ focused ion beam implantation into silicon. *Applied Physics Letters*, 61(5) :554–556, 1992.
- [131] G. M. Shedd, H. Lezec, A. D. Dubner, and J. Melngailis. Focused ion beam induced deposition of gold. *Applied Physics Letters*, 49(23) :1584–1586, 1986.
- [132] Christine Scales and Pierre Berini. Thin-Film Schottky Barrier Photodetector Models. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 46(5) :633–643, May 2010.

Annexe A

Quasi-particules et masses effectives

Les électrons en interaction avec le réseau périodique d'ions d'un cristal peuvent être considérés comme des quasi-particules de charge $-e$ nommés électrons cristallins. Dans l'approximation des masses effectives, on considère que ceux-ci se comporte comme des électrons libres, mais avec une masse différente. L'interaction avec le cristal est alors renormalisée par la masse effective de l'électron, m_e^* . On utilisera à partir d'ici le terme électron pour désigner l'électron cristallin.

Dans un semiconducteur à température nulle, les électrons occupent tous les états jusqu'au bord de la bande de valence alors que la bande de conduction, séparée énergétiquement de la bande de valence par la largeur de la bande interdite E_g , est vide. À température finie, un électron peut être excité de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, laissant une absence d'électrons dans la bande de valence. Cette absence d'électrons est considérée comme étant une quasi-particule nommée trou (h), dont la charge est $+e$ mais dont la masse effective m_h^* est en général différente de celles de l'électron libre et de l'électron cristallin.

La relation de dispersion d'un électron libre de masse m_0 est donnée par $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$, où \mathbf{k} est le vecteur d'onde. Dans le cas d'un cristal, la structure de bande est constituée de plusieurs bandes avec différentes relations de dispersion $E(\mathbf{k})$ généralement non paraboliques. Par contre, autour d'un extremum, la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ peut être considérée parabolique et il est alors possible de définir la masse effective par [125]

$$m^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{dk^2} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad (\text{A.1})$$

La masse effective ainsi déterminée pour la première bande au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction, est la masse effective de l'électron (m_e^*), alors que la

première bande au-dessous du niveau de Fermi, la bande valence, détermine la masse effective du trou (m_h^*).

Annexe B

Caractérisations préliminaires

Au chapitre 3, il a été vu que l'épaisseur et l'uniformité des dépôts métalliques sur les microstructures sont des paramètres importants pour la réussite de la gravure des nanogaps. C'est pourquoi ces paramètres seront étudiés ici à l'aide d'une coupe transversale d'un échantillon. De plus, une analyse élémentaire permettra de confirmer la composition des couches constituant les microstructures et l'implantation d'ions de gallium dans le *p*-Si lors de la connexion au substrat.

B.1 Épaisseur et uniformité des couches minces

Le système SEM/FIB est utilisé afin d'effectuer une coupe transversale des différentes couches mince d'un échantillon. Pour ne pas endommager la surface de l'échantillon, du platine est d'abord déposé sur la région d'intérêt [126]. Par la suite, une gravure en escalier est faite par FIB. Cette gravure permet d'observer la coupe au SEM à un angle rasant de 17° par rapport à la surface de l'échantillon. Il est alors possible d'observer l'épaisseur et l'uniformité des différentes couches constituant l'échantillon, soient les dépôts métalliques ainsi que la couche de SiO₂ dans le cas présent.

Le figure B.1 a) montre un exemple d'une coupe transversale d'un échantillon. Un profil du niveau de gris en fonction de la profondeur est obtenu en moyennant latéralement l'image SEM. Le contraste entre les différents constituants des couches minces est alors mis en évidence à la figure B.1 b). L'épaisseur de chacune des couches est près de sa valeur nominale, comme l'indique le schéma superposé au profil.

ces visions, celles où il raconte ses voyages dans les TERRES ASTRALES ne sont pas les moins curieuses, et ses descriptions doivent nécessairement surprendre par la naïveté des détails. Un homme dont l'immense portée scientifique est incontestable, qui réunissait en lui la conception, la volonté, l'imagination, aurait certes inventé mieux, s'il eût inventé. La littérature fantastique des Orientaux n'offre d'ailleurs rien qui puisse donner une idée de cette œuvre étourdissante et pleine de poésie en germe, s'il est permis de comparer une œuvre de croyance aux œuvres de la fantaisie arabe. *

Si c'était inventé, ce serait plus conforme au goût de son temps, qui est encore en grande partie celui de la première moitié du XIX^e siècle. Ce qui montre que c'est « vrai », c'est le caractère extravagant de ces visions, qui l'enchantent et lui permet de les mettre en relation avec d'autres grandes visions poétiques comme celle de Dante.

* L'enlèvement de Swedenborg par l'ange qui lui servit de guide dans son premier voyage est d'une sublimité qui dépasse, de toute la distance que Dieu a mise entre la terre et le soleil, celle des épopées de Klopstock, de Milton, du Tasse et de Dante. Cette partie, qui sert de début à son ouvrage sur les Terres astrales, n'a jamais été publiée. *

À travers une hypothétique tradition orale, Balzac invente une sorte de concentré poétique de la doctrine de Swedenborg :

* Le discours par lequel l'Ange prouve à Swedenborg que ces corps ne sont pas faits pour être errants et déserts, écrase, m'a dit le baron, toutes les sciences humaines sous la grande diode d'une logique divine. Selon le prophète, les habitants de Jupiter ne cultivent point les sciences qu'ils nomment des ombres ; ceux de Mercure détestent l'expression des idées par la parole qui leur semble trop matérielle, ils ont un langage oculaire ; ceux de Saturne sont continuellement tentés par de

mauvais esprits ; ceux de la Lune sont petits comme des enfants de six ans, leur voix part de l'abdomen, et ils rampent ; ceux de Vénus sont d'une taille gigantesque, mais stupides et vivent de brigandages ; néanmoins, une partie de cette planète a des habitants d'une grande douceur, qui vivent dans l'amour du bien. Enfin, il décrit les mœurs des peuples attachés à ces globes et traduit le sens général de leur existence par rapport à l'univers en des termes si précis, il donne des explications qui concordent si bien aux effets de leurs révolutions apparentes dans le système général du monde, que peut-être un jour les savants viendront-ils s'abreuver à ces sources lumineuses. *

À propos de *La Vraie Religion chrétienne*, livre dont il donne de nombreux extraits, Balzac dit par l'intermédiaire du pasteur :

* Mais Monsieur, reprit M. Becker après une pause, que signifient ces lambeaux pris dans l'étendue d'une œuvre de laquelle on ne peut donner une idée qu'en la comparant à un fleuve de lumière, à des ondes de flammes ? Quand un homme s'y plonge il est emporté par un courant terrible. Le poème de Dante Alighieri fait à peine l'effet d'un point, à qui veut se plonger dans les innombrables versets à l'aide desquels Swedenborg a rendu palpables les mondes célestes, comme Beethoven a bâti ses palais d'harmonie avec des milliers de notes, comme les architectes ont édifié leurs cathédrales avec des milliers de pierres. Vous y roalez dans des gouffres sans fin, où votre esprit ne vous soutient pas tous les jours. Certes ! il est nécessaire d'avoir une puissante intelligence pour en revenir sain et sauf à nos idées sociales. *

La « folie » de Séraphita.

Le discours du pasteur Becker est tellement prenant que Wilfrid décide de lire Swedenborg, mais le doute intervient.

- [115] M. Pioro-Ladrière, John H. Davies, A. R. Long, A. S. Sachrajda, Louis Gaudreau, P. Zawadzki, J. Lapointe, J. Gupta, Z. Wasilewski, and S. Studenikin. Origin of switching noise in GaAs λ AlxGa λ SxAs lateral gated devices. *Physical Review B*, 72(11) :1–8, September 2005.
- [116] M. Xiao, I. Martin, E. Yablonovitch, and H. W. Jiang. Electrical detection of the spin resonance of a single electron in a silicon field-effect transistor. *Nature*, 430(July) :435–439, 2004.
- [117] Al. L. Efros and M. Rosen. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 78(6) :1110–1113, February 1997.
- [118] Mariusz Zdrojek, Maria Jose Esplandiu, Amelia Barreiro, and Adrian Bachtold. Electron counting spectroscopy of CdSe quantum dots. *Physical Review Letters*, 102(22) :1–4, June 2009.
- [119] Sujit S. Datta, Douglas R. Strachan, and A. T. Charlie Johnson. Gate coupling to nanoscale electronics. *Physical Review B*, 79(20) :1–9, May 2009.
- [120] Al. L. Efros, E. I. Rashba, and M. Rosen. Paramagnetic Ion-Doped Nanocrystal as a Voltage-Controlled Spin Filter. *Physical Review Letters*, 87(20) :1–4, October 2001.
- [121] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2) :301–303, 1999.
- [122] D. V. Regelman, E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, A. J. Williamson, J. Shumway, A. Zunger, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. Optical spectroscopy of single quantum dots at tunable positive, neutral, and negative charge states. *Physical Review B*, 64(16) :1–7, September 2001.
- [123] K. Shibata, A. Umeno, K. M. Cha, and K. Hirakawa. Photon-Assisted Tunneling through Self-Assembled InAs Quantum Dots in the Terahertz Frequency Range. *Physical Review Letters*, 109(7) :1–5, August 2012.
- [124] David M.-T. Kuo and Yia-Chung Chang. Tunneling current and emission spectrum of a single-electron transistor under optical pumping. *Physical Review B*, 72(8) :1–12, August 2005.
- [125] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [126] R. M. Langford and A. K. Petford-Long. Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(5) :2186–2193, 2001.
- [127] S. A. Campbell. *Fabrication engineering at the micro- and nanoscale*. Oxford University Press, 3rd edition, 2008.

- [128] M. Aceves, J. A. Hernandez, and R. Murphy. Applying statistics to find the causes of variability in aluminum evaporation : a case study. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 5(2) :165–167, 1992.
- [129] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 3rd edition, 2003.
- [130] H. C. Mogul, A. J. Steckl, Gyles Webster, M. Pawlik, and S. Novak. Electrochemical capacitance-voltage depth profiling of nanometer-scale layers fabricated by Ga⁺ focused ion beam implantation into silicon. *Applied Physics Letters*, 61(5) :554–556, 1992.
- [131] G. M. Shedd, H. Lezec, A. D. Dubner, and J. Melngailis. Focused ion beam induced deposition of gold. *Applied Physics Letters*, 49(23) :1584–1586, 1986.
- [132] Christine Scales and Pierre Berini. Thin-Film Schottky Barrier Photodetector Models. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 46(5) :633–643, May 2010.

Annexe A

Quasi-particules et masses effectives

Les électrons en interaction avec le réseau périodique d'ions d'un cristal peuvent être considérés comme des quasi-particules de charge $-e$ nommés électrons cristallins. Dans l'approximation des masses effectives, on considère que ceux-ci se comporte comme des électrons libres, mais avec une masse différente. L'interaction avec le cristal est alors renormalisée par la masse effective de l'électron, m_e^* . On utilisera à partir d'ici le terme électron pour désigner l'électron cristallin.

Dans un semiconducteur à température nulle, les électrons occupent tous les états jusqu'au bord de la bande de valence alors que la bande de conduction, séparée énergétiquement de la bande de valence par la largeur de la bande interdite E_g , est vide. À température finie, un électron peut être excité de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, laissant une absence d'électrons dans la bande de valence. Cette absence d'électrons est considérée comme étant une quasi-particule nommée trou (h), dont la charge est $+e$ mais dont la masse effective m_h^* est en général différente de celles de l'électron libre et de l'électron cristallin.

La relation de dispersion d'un électron libre de masse m_0 est donnée par $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$, où \mathbf{k} est le vecteur d'onde. Dans le cas d'un cristal, la structure de bande est constituée de plusieurs bandes avec différentes relations de dispersion $E(\mathbf{k})$ généralement non paraboliques. Par contre, autour d'un extremum, la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ peut être considérée parabolique et il est alors possible de définir la masse effective par [125]

$$m^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{dk^2} \right|_{\mathbf{k}=0}. \quad (\text{A.1})$$

La masse effective ainsi déterminée pour la première bande au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction, est la masse effective de l'électron (m_e^*), alors que la

première bande au-dessous du niveau de Fermi, la bande valence, détermine la masse effective du trou (m_h^*).

Annexe B

Caractérisations préliminaires

Au chapitre 3, il a été vu que l'épaisseur et l'uniformité des dépôts métalliques sur les microstructures sont des paramètres importants pour la réussite de la gravure des nanogaps. C'est pourquoi ces paramètres seront étudiés ici à l'aide d'une coupe transversale d'un échantillon. De plus, une analyse élémentaire permettra de confirmer la composition des couches constituant les microstructures et l'implantation d'ions de gallium dans le *p*-Si lors de la connexion au substrat.

B.1 Épaisseur et uniformité des couches minces

Le système SEM/FIB est utilisé afin d'effectuer une coupe transversale des différentes couches minces d'un échantillon. Pour ne pas endommager la surface de l'échantillon, du platine est d'abord déposé sur la région d'intérêt [126]. Par la suite, une gravure en escalier est faite par FIB. Cette gravure permet d'observer la coupe au SEM à un angle rasant de 17° par rapport à la surface de l'échantillon. Il est alors possible d'observer l'épaisseur et l'uniformité des différentes couches constituant l'échantillon, soient les dépôts métalliques ainsi que la couche de SiO_2 dans le cas présent.

Le figure B.1 a) montre un exemple d'une coupe transversale d'un échantillon. Un profil du niveau de gris en fonction de la profondeur est obtenu en moyennant latéralement l'image SEM. Le contraste entre les différents constituants des couches minces est alors mis en évidence à la figure B.1 b). L'épaisseur de chacune des couches est près de sa valeur nominale, comme l'indique le schéma superposé au profil.

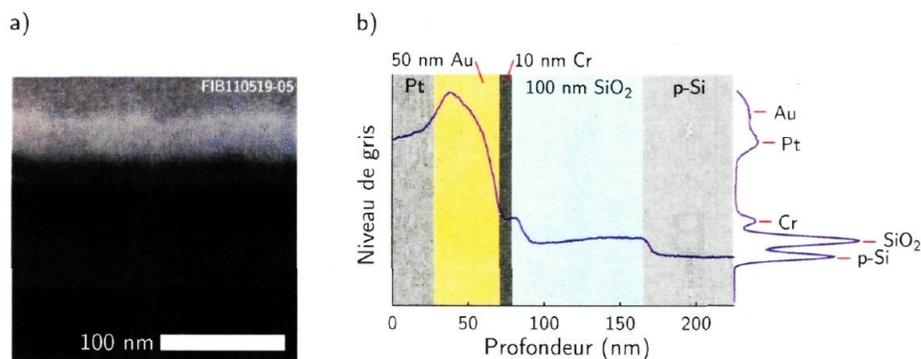


FIGURE B.1 – a) Image SEM d’une coupe transversale des couches d’un échantillon similaire à ceux utilisés. b) Profil moyenné latéralement de la coupe montrée en a), schéma des couches et histogramme montrant l’occurrence de chacun des niveaux de gris.

L’épaisseur de la couche de SiO₂ est très uniforme, contrairement à celle des dépôts métalliques. L’uniformité de l’épaisseur d’un dépôt métallique par évaporation thermique dépend notamment de la vitesse de dépôt [127, 128]. Ce paramètre n’a pas été optimisé pour la fabrication des dispositifs puisque les dépôts métalliques sont assez uniformes pour permettre la gravure FIB des nanogaps, comme il a été démontré au chapitre 3.

B.2 Analyse élémentaire des couches minces

Le système SEM/FIB comprend un système de spectroscopie rayons X à dispersion en énergie (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). Lorsque l’échantillon est bombardé par le faisceau d’électrons du SEM, ces électrons à hautes énergies (5 à 30 keV) arrachent des électrons de coeur des atomes. Lorsqu’un électron d’une couche supérieure se relaxe vers l’orbitale d’un électron éjecté, celui-ci émet un photon dont l’énergie correspond à des rayons X, comme le montre la figure B.2 a) [129]. Puisque ces transitions sont caractéristiques de chaque élément, on obtient une analyse élémentaire de l’échantillon en mesurant le spectre d’émission des rayons X. La figure B.2 b) présente un exemple d’un spectre EDS pour un échantillon de cQD d’Ag₂Se. Une analyse quantitative permet de confirmer que le rapport Ag:Se est d’environ 2:1.

La figure B.3 a) montre une image SEM d’une coupe de 4 μm² traversant les couches minces d’un échantillon. À l’intérieur du carré, le substrat de *p*-Si est exposé alors qu’à l’extérieur du carré, les couches minces d’or, de chrome et de SiO₂ sont présentes. Un spectre EDS est acquis durant 4 ms à chaque pixel d’une image de 512 pixels × 400 pixels

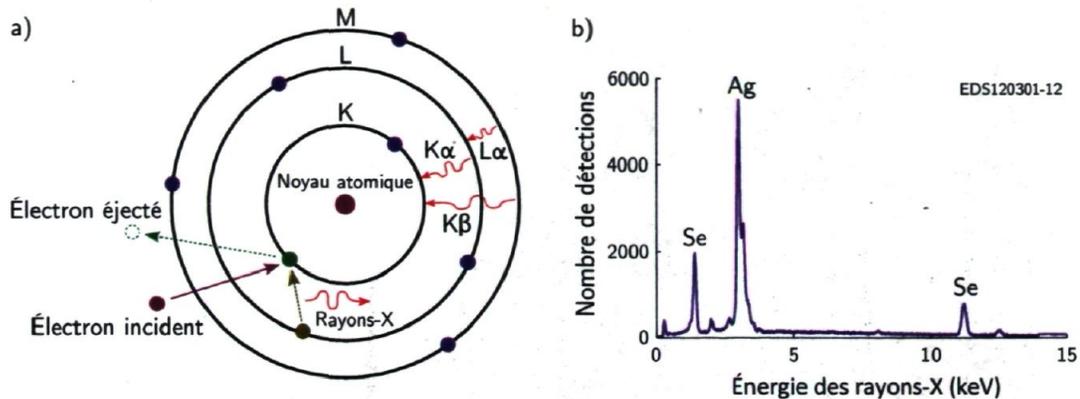


FIGURE B.2 – a) Schéma montrant l'émission d'un rayon X lors de la relaxation d'un électron vers l'orbitale de l'électron de coeur éjecté. b) Exemple d'un spectre de rayons X émis par des cQD d'Ag₂Se sous un faisceau d'électrons de 30 keV.

avec le même champ de vue que la figure B.3 a). L'énergie des électrons du SEM est de 5 keV. Le signal du spectre acquis sur chaque pixel est intégré autour de chacune des raies présentes. Après l'identification des raies, une image peut être reconstruite avec l'intensité du signal pour un élément et une raie donnés. Les figures B.3 b) à d) montrent respectivement les images reconstruites à partir des rayons X correspondant à la raie K du silicium, à la raie K de l'oxygène et à la raie M de l'or.

Dans le cas de la raie K du silicium à la figure B.3 b), son signal est plus intense à l'intérieur qu'à l'extérieur de la coupe. Cela s'explique par le fait qu'à l'intérieur de ce carré, le silicium est directement exposé aux électrons du SEM, alors qu'à l'extérieur, les électrons interagissent d'abord avec les dépôts métalliques d'or et de chrome. La figure B.3 e) montre l'histogramme du nombre de détections par pixel à l'intérieur (section 1) et à l'extérieur (section 2) du carré. Le mode non nul de l'histogramme de la section 2 confirme la présence de silicium sous les dépôts métalliques.

La figure B.3 c) montre respectivement la présence et l'absence d'oxygène à l'extérieur et à l'intérieur du carré, ce qui est cohérent avec la présence de SiO₂ sous les dépôts métalliques et l'absence d'oxydation de la partie exposée du *p*-Si. La figure B.3 d) confirme qu'un des dépôts métalliques est constitué d'or et que ce dépôt a été enlevé lors de la gravure FIB. Le chrome n'a pas pu être observé lors de cette mesure. En effet, à 5 keV, le chrome ne possède aucune raie discernable des raies des autres éléments présents.

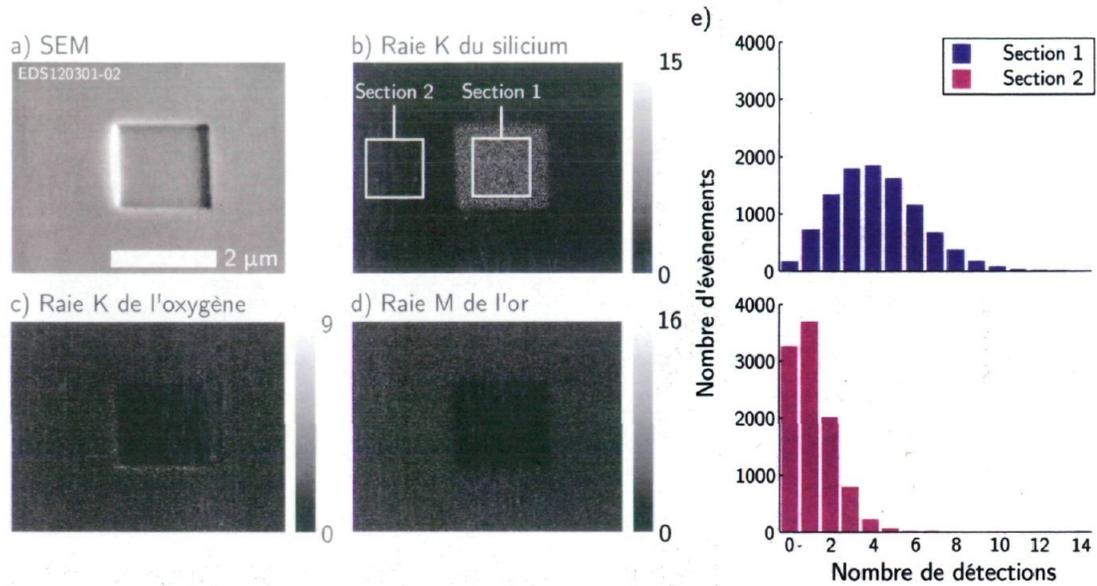


FIGURE B.3 – a) Image SEM montrant une coupe de $4 \mu\text{m}^2$ jusqu'au substrat. Images EDS reconstruites à partir des rayons X correspondant à b) la raie K du silicium, c) la raie K de l'oxygène et d) la raie M de l'or. e) Histogrammes du nombre de détections dans l'image du silicium pour les deux sections indiquées en b).

B.3 Implantation d'ions de gallium

Une fraction des ions de gallium utilisés durant la gravure s'implantent dans le substrat sous la zone gravée. La figure B.4 montre l'image EDS reconstruite à partir de l'émission de rayons X pour une gravure carrée de $4 \mu\text{m}^2$, comme à la figure B.3. L'implantation d'ions de gallium dans le *p*-Si se manifeste alors comme l'augmentation du nombre moyen de détections de rayons X dont l'énergie correspond à la raie L du gallium, comme le montrent les profils moyennés horizontalement et verticalement de la figure B.4.

Dans le cas de la connexion au substrat de *p*-Si présentée à la sous-section 3.1.4, les ions de gallium Ga^+ agissent en tant que dopants de type *p* dans le silicium, avec une énergie d'activation E_A de 65 meV [125]. Une couche amorphe de silicium fortement dopé (p^{++}) est alors créée à l'interface Pt/*p*-Si [130]. Comme il a été vu à la sous-section 4.1.1, l'implantation peut expliquer certaines observations effectuées sur les propriétés électriques des contacts Pt/*p*-Si. Dans le cas de la gravure des terminaux présentée à la sous-section 3.2.1, les ions Ga^+ implantés dans la couche de SiO_2 peuvent potentiellement contribuer aux fuites de courant entre les terminaux et le substrat de *p*-Si discutées à la sous-section 4.1.2. L'implantation d'ions Ga^+ dans l'or peut aussi créer des défauts pouvant nuire à la conductivité [131]. De plus, les ions implantés modifient

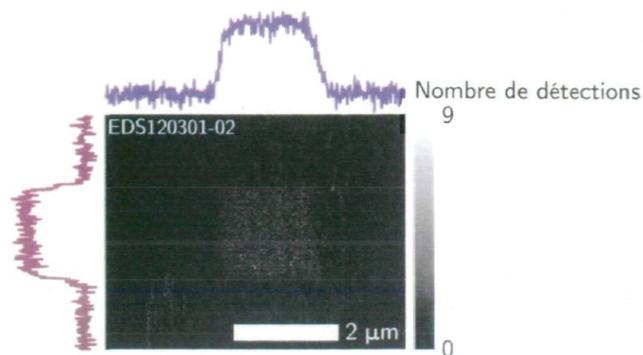


FIGURE B.4 – Image EDS reconstruite à partir des rayons X correspondant à la raie L du gallium sur la même région présentée à la figure B.3. Les profils moyennés horizontalement et verticalement mettent en évidence l'implantation de Ga^+ lors de la gravure FIB.

la nature chimique de la surface ce qui peut nuire à la fonctionnalisation organique.

Annexe C

Diviseur de tension et filtre RC

Dans les mesures à deux terminaux, la tension entre la source et le drain est utilisée afin d'amener le potentiel électrochimique du cQD du milieu de la bande interdite jusqu'aux spectres d'addition des électrons ou des trous [sec. 4.4]. Dans le cas d'une mesure à trois terminaux, ce rôle peut être joué par la grille et des mesures en régime linéaire où $V_{SD} \approx 0$ peuvent alors être effectuées. Dans ce cas, un diviseur de tension (DT) d'une transmission $T_{dc} \approx 0.01$ peut être branché entre la source de tension et la boîte de connexion. La tension fournie V_s par le DAC488HR/4 pour une tension à l'échantillon de V_{SD} est alors $V_s = T_{dc}^{-1}V_{SD}$. Un DT permet d'augmenter la précision de la tension fournie à l'échantillon par un facteur T_{dc}

$$\text{Min}[\Delta V_{SD}] = T_{dc} \text{Min}[\Delta V_s]. \quad (\text{C.1})$$

De plus, le DT permet d'augmenter le rapport signal/bruit. En effet, si $V_{\text{bruit}}(\omega)$ est le bruit de fréquence angulaire ω introduit dans le câble avant le DT, alors le rapport signal/bruit

$$\frac{V_s}{V_{\text{bruit}}(\omega)} = \frac{T_{dc}^{-1}V_{SD}}{V_{\text{bruit}}(\omega)} \quad (\text{C.2})$$

est plus grand qu'en l'absence de diviseur de tension $\left(\frac{V_{SD}}{V_{\text{bruit}}(\omega)}\right)$. Ainsi, en plaçant le DT à une longueur de câble minimale de la boîte de connexion, le bruit présent dans la tension appliquée au dispositif est moins important. Des filtres résistance-capacité (RC) passe-bas avec une fréquence de coupure d'environ 27 Hz peuvent aussi être présent entre les canaux de la source de tension et la boîte de connexion. Un tel filtre permet de réduire le bruit $V_{\text{bruit}}(\omega)$ dans les tensions appliquées à l'échantillon par un facteur correspondant à la transmission $T_{ac}(\omega)$ du filtre. Les circuits électriques d'un DT et d'un filtre RC sont schématisés aux figures 3.16 b) et c).

Ainsi, le bruit de fréquence finie introduit dans un câble avant un diviseur de tension

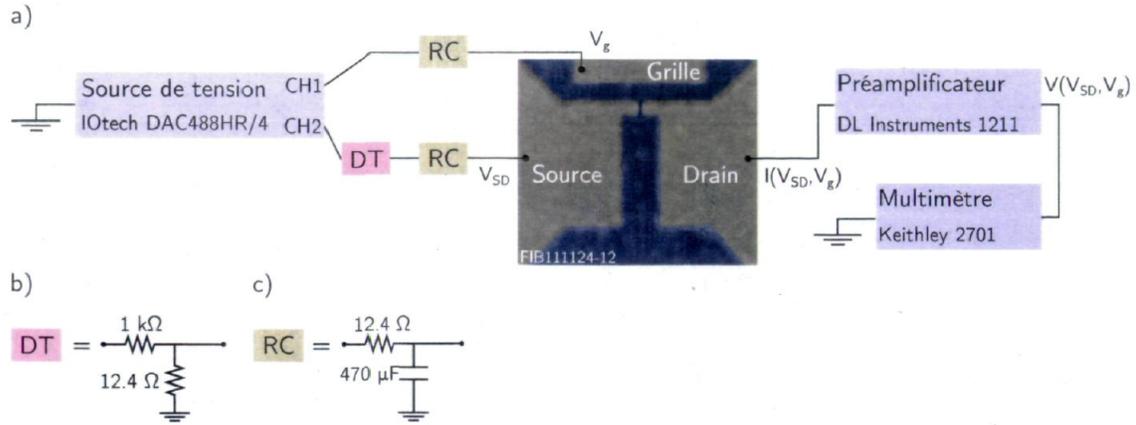


FIGURE C.1 – a) Montage expérimental pouvant être utilisé lors des mesures de transport à trois terminaux. Schémas électriques b) d'un diviseur de tension et c) des filtres RC passe-bas.

et un filtre RC est atténué à l'échantillon par un facteur $T_{dc}T_{ac}(\omega)$. La tension continue appliquée au dispositif est atténuée d'un facteur T_{dc} seulement, puisque $T_{ac}(0) = 1$ pour un filtre RC passe-bas. On a donc à l'échantillon

$$V_{SD,g}(\omega) = T_{dc}V_s + T_{dc}T_{ac}(\omega)V_{\text{bruit}}(\omega), \quad (\text{C.3})$$

$$= T_{dc}V_s + T_{dc}T_{ac}(\omega) [V_{\text{bruit}}(\omega = 0) + V_{\text{bruit}}(\omega \neq 0)], \quad (\text{C.4})$$

$$= T_{dc} [V_s + V_{\text{bruit}}(\omega = 0)] + T_{dc}T_{ac}(\omega)V_{\text{bruit}}(\omega \neq 0). \quad (\text{C.5})$$

Le bruit à fréquence nulle n'est donc pas filtré dans le montage utilisé. De plus, puisque $T_{ac}(\omega) \rightarrow 1$ lorsque $\omega \rightarrow 0$, le bruit à très basse fréquence est aussi mal filtré. Ainsi, la tension à l'échantillon peut être différente de la tension voulue ($T_{dc}V_s$) et changer lentement dans le temps.

Annexe D

Barrières de Schottky

En analysant le circuit de la figure 4.1 a), on s'attend que le courant sature à I_{02} pour $V \gg n_2 k_B T / e$ et à $-I_{01}$ pour $V \ll -n_1 k_B T / e$ puisque les deux barrières sont de polarités inverses. Par contre, comme le montre la figure D.1, le courant augmente non linéairement à partir de $|V| \approx 10 k_B T / e \approx 252$ mV contrairement au cas du circuit à deux barrières. Il est possible de qualitativement reproduire ce type de courbe en considérant un circuit dans lequel, pour chacune des deux barrières de Schottky, une autre barrière de polarité inverse et avec $n \approx 10$ est présente en parallèle. L'origine de ces barrières supplémentaires est par contre inconnue.

La figure D.2 montre la capacité de photodétection des contacts Pt/*p*-Si [132] en envoyant sur une des barrières un laser d'une longueur d'onde $\lambda = 532$ nm et d'une puissance optique P [fig. D.2 a)]. À $T = 78$ K, le courant circulant à travers les deux barrières de Schottky en série est très faible puisque, comme le montre l'équation 4.2, le processus de conduction est thermiquement activé. La différence de courant entre la courbe dans l'obscurité et celles à $P = 0.1$ mW et 1 mW correspond à un photocourant. Celui-ci est plus important pour des tensions négatives puisque la barrière de Schottky éclairée est alors celle limitant le courant [fig. D.1]. Ces photodétecteurs placés à même le substrat d'un dispositif permettraient par exemple d'effectuer des mesures d'émission de lumière dans un cryostat sans accès optique.

La figure D.2 c) montre de plus près la courbe IV obtenue dans l'obscurité ainsi que deux autres courbes mesurées à de faibles puissances. Une région de conductance différentielle négative où le courant diminue en augmentant la tension est observée à partir d'une certaine tension positive. Il est alors possible d'associer ce comportement à la barrière de Schottky du terminal S10, celle limitant le courant en polarité directe. Ce comportement caractéristique d'un processus de conduction tunnel [96] est dans le

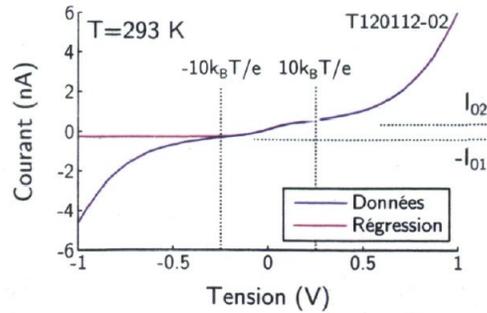


FIGURE D.1 – Courbe IV entre les mêmes terminaux que ceux de la figure 4.1 b), mais allant à des tensions plus élevées. La régression est la même que celle de la figure 4.1 b). Un autre processus de conduction semble apparaître à $|V| \gtrsim 10k_B T/e$.

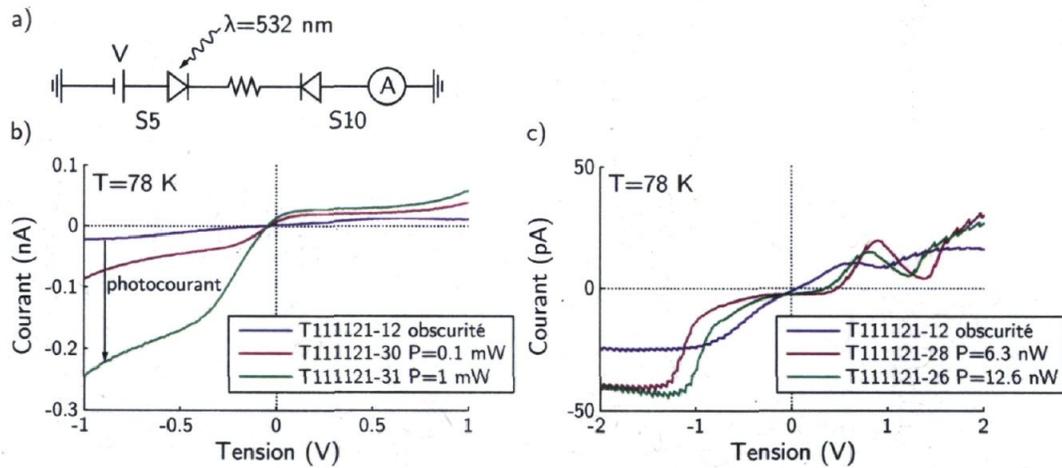


FIGURE D.2 – a) Schéma de l'éclairement d'une des deux barrières de Schottky en série à l'aide d'un laser à $\lambda = 532$ nm. b) Courbes IV à $T = 78$ K dans l'obscurité et à des puissances optiques de 0.1 mW et 1 mW. c) Courbes IV à faible puissance pour lesquelles une région de conductance différentielle négative est visible.

cas présent d'origine inconnue.

Abréviations et symboles

a	Rayon du point quantique (m)
a_B	Rayon de Bohr de l'exciton (m)
\bar{a}	Rayon moyen d'une population de points quantiques (m)
α_g	Bras de levier de la grille
α_S	Bras de levier de la source
C_D	Capacité entre le drain et l'île (F)
C_g	Capacité entre la grille et l'île (F)
C_J	Capacité entre le réservoir J et l'île (F)
cQD	<i>Colloidal quantum dot</i>
C_S	Capacité entre la source et l'île (F)
C_Σ	Capacité totale (F)
$\Delta\epsilon_{n_h, l_h, n_e, l_e}$	Énergie de liaison des états (n_e, l_e) et (n_h, l_h) (J)
Δ_N	Énergie entre l'état N et $N - 1$ du spectre de confinement de l'île (J)
DT	Diviseur de tension
e	Électron
E_C	Énergie de charge (J)
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
E_{gc}	Largeur de la bande interdite dans le coeur (J)
E_{gs}	Largeur de la bande interdite dans la coquille (J)
E_g	Largeur de la bande interdite (J)
ϵ_i	Énergie de l'état i du spectre de confinement de l'île (J)
$E_N^{(n)}$	Énergie totale de l'île à N électrons dans l'état quantique n (J)
EPM	<i>Endpoint monitor</i>
ϵ	Constante diélectrique (F/m)
$\epsilon_{n_h, l_h, n_e, l_e}$	Énergie de l'état excitonique (n_h, l_h, n_e, l_e) (J)

$\epsilon_{n,\ell}$	Énergie de l'état (n, ℓ) (J)
ϵ_{ns}	Énergie de l'état $(n, \ell = 0)$ (J)
FIB	<i>Focused ion beam</i>
G	Conductance (S)
G_0	Amplitude d'une résonance dans la conductance (S)
Γ	Taux tunnel total (Hz)
Γ_J	Taux tunnel entre le réservoir J et l'île (Hz)
H	Hamiltonien
h	Trou
$\hbar\omega$	Énergie d'un photon de fréquence angulaire ω (J)
HRTEM	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i>
I	Courant (A)
I_0	Courant de saturation d'une barrière de Schottky (A)
IV	Courbe du courant en fonction de la tension
$k_B T$	Énergie thermique (J)
ℓ	Nombre quantique orbital
LHe	Hélium liquide
LN ₂	Azote liquide
M	Masse totale de l'exciton (kg)
m	Nombre quantique magnétique
m_0	Masse de l'électron dans le vide (kg)
m_c^*	Masse effective dans le coeur (kg)
m_e^*	Masse effective de l'électron (kg)
m_h^*	Masse effective du trou (kg)
m_s^*	Masse effective dans la coquille (kg)
μ	Masse réduite de l'exciton (kg)
μ_D	Potentiel électrochimique du drain (J)
μ_N	Potentiel électrochimique de l'île à N électrons (J)
μ_S	Potentiel électrochimique de la source (J)

N	Nombre d'électrons sur l'île
n	Nombre quantique principal
N_g	Charge adimensionnelle de grille
N_g^*	Charge adimensionnelle de grille à un point de dégénérescence
NumcQDs2	Implémentation du modèle de confinement fini dans <i>Matlab</i>
ω	Fréquence angulaire (rad/s)
ϕ	Coordonnée azimutale (rad)
PL	<i>Photoluminescence</i>
$\psi_{n,\ell}$	Fonction d'onde radiale (m^{-1})
$\Psi_{n,\ell,m}$	Fonction d'onde totale (m^{-3})
ψ_{ns}	Fonction d'onde radiale de l'état ($n, \ell = 0$) (m^{-1})
r	Coordonnée radiale (m)
RC	Résistance-capacité
ρ	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
R_J	Résistance tunnel entre le réservoir J et l'île (Ω)
Ry^*	Énergie de Rydberg de l'exciton (J)
S	Sensibilité du préamplificateur (A/V)
s	État avec $\ell = 0$
SAM	<i>Self-assembled monolayer</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SET	<i>Single-electron transistor</i>
STM	<i>Scanning tunneling microscope</i>
T	Température (K)
t	Épaisseur de la coquille (m)
T_{ac}	Transmission d'un filtre RC
T_B	Température d'ébullition (K)
T_{dc}	Transmission d'un diviseur de tension
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
θ	Coordonnée polaire (rad)

U_N	Énergie électrostatique de l'île à N électrons (J)
V	Potentiel de confinement (J)
V_{0e}	Hauteur du confinement pour l'électron (J)
V_{0h}	Hauteur du confinement pour le trou (J)
V_g	Tension de grille (V)
$V_g^{(0)}$	Tension de grille de référence (V)
ΔV_g	Tension de grille par rapport à la tension de grille de référence (V)
V_g^*	Tension de grille à un point de dégénérescence (V)
V_s	Tension fournie par la source de tension (V)
V_{SD}	Tension entre la source et le drain (V)
$Y_{\ell,m}$	Fonction d'onde angulaire

