

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE

PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE

PAR

SERGE GAUVIN

NOUVELLE APPROCHE DE L'EFFET TUNNEL DANS LES FILMS
ORGANIQUES MONOMOLÉCULAIRES:
CONCEPTION D'UN SPECTROMÈTRE À EFFET TUNNEL.

AOÛT 1994

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

AVANT-PROPOS

La photosynthèse, c'est-à-dire la synthèse de matière organique à haut potentiel chimique à partir de matériaux inorganique, a fasciné et défié l'esprit des chercheurs depuis des temps immémoriaux. Tant du point de vue fondamental que dans le contexte d'éventuelles applications pratiques, l'importance de la compréhension de ses divers mécanismes apparaît comme une évidence.

Très rapidement, dans les processus primaires de la photosynthèse, surgit le rôle d'un pigment photosensible majeur: la chlorophylle. Quel type d'association cette molécule entretient-elle avec les lipides et les protéines trans-membranaires? Quel est l'état d'agrégation de la chlorophylle dans les membranes photosynthétiques? Quel est le mécanisme de la séparation de charges? Y a-t-il un processus de conduction électronique permettant la rationalisation de cet effet? C'est avec de telles questions en tête que c'est amorcé la présente thèse.

Avec le dessein de préciser les circonstances qui ont menées aux conclusions soutenues dans les pages qui viennent, il nous semble utile de brièvement relater comment cette thèse a évoluée; de nos préoccupations d'origine jusqu'aux conclusions actuelles.

Le résumé scientifique de cette thèse est présenté ci-dessous; immédiatement après les remerciements. Ici ne sont concernés que les aspects "émotifs" qui se rattachent à l'évolution de cette thèse.

Projet spécifique

Pour des raisons explicitées au chapitre premier, en plus de l'approche «analytique», il s'avère souhaitable d'aborder les processus primaires de la photosynthèse du point de vue «synthétique». C'est celui adopté dans le cadre du présent travail. Pour nous, cette approche se traduit par l'utilisation de la méthodologie des films monomoléculaires de type Langmuir-Blodgett. Plus spécifiquement, en vue de simuler l'environnement naturel, notre intention de recherche originelle consistait à participer au travail d'attribution des divers modes vibratoires de la chlorophylle dans des états d'agréations moléculaires variés.

Ainsi, avec le désir d'apporter un outil d'investigation nouveau et complémentaire aux spectroscopies vibratoires usuelles que sont les méthodologies Raman et infrarouge, l'objectif premier de notre travail concernait la Spectroscopie par Effet Tunnel Inélastique (SETI) de la chlorophylle déposée en couches monomoléculaires. Concrètement, afin de participer à l'identification des interactions moléculaires au sein de telles couches, nous voulions mettre à profit les attributs de la SETI; en particulier son extrême sensibilité à l'égard de la quantité de matériel requise.

Par conséquent, la présente thèse aurait dû avoir un titre comme: «Investigations des modes vibratoires de la chlorophylle déposée en couches monomoléculaires à l'aide de la spectroscopie par effet tunnel inélastique».

Convictions et espoirs

Bien sûr, nous ne nous sommes pas lancés dans ce projet aveuglé. Le lecteur peu familier avec la SETI le comprendra bientôt, pour la réalisation d'un tel projet, on doit d'abord s'assurer que l'effet tunnel électronique a lieu à travers les couches monomoléculaires organiques lorsqu'adsorbées sur une couche d'oxyde natif de quelques nanomètres d'épaisseur. C'est la condition primordiale.

Une revue de littérature exhaustive¹ a démontré la vraisemblance de nos espoirs. Celle-ci nous a convaincu de la pertinence d'appliquer la SETI à la recherche fondamentale en photosynthèse. Nous en parlons plus longuement au premier chapitre.

Mais! Qu'est-ce qui ne vas pas?

Dans une première phase de notre travail, nous avons cru essentiel de reproduire certains résultats antérieurs; en particulier ceux concernant les spectres tunnels (les spectres de la SETI) de couches monomoléculaires. Dans ce contexte, les travaux de Simpson et Reucroft² ainsi que ceux de Ginnai, Oxley et Pritchard³ nous paraissaient particulièrement pertinents. Nous avons donc tenté de répéter les mesures de ces derniers; c'est-à-dire les spectres SETI de l'acide stéarique déposé en couche de type Langmuir-Blodgett.

À partir de ce moment, tout "bascula". Jamais nous ne sommes parvenus à reproduire les résultats attendus. Étant donné les équipements à notre disposition et l'expertise de notre équipe de recherche dans la manipulation des films monomoléculaires de type Langmuir-Blodgett, nous aurions dû les obtenir très aisément.

Perplexité, craintes et audace

Après une très, et possiblement trop, longue phase d'intenses travaux, où nous avons tout mis en oeuvre afin de reproduire les résultats de Ginnai et ses consorts, le doute s'installa à propos de la qualité de notre travail. Toutefois, un séjour de trois mois en Angleterre⁴, au sein même de l'équipe où Ginnai a oeuvré pour son travail, nous a convaincu de nos compétences dans l'atteinte des objectifs visés. Néanmoins, les spectres attendus restaient toujours absents. Il y avait là un embarrassant et intrigant paradoxe.

Comme l'ensemble des résultats rapportés par la littérature conduit à la même conclusion positive à propos de la «condition primordiale», l'apparente impossibilité d'obtenir les spectres convoités nous mettait donc face à une contradiction indubitable. C'est pourquoi, après une autre longue période de réflexions intenses et de vérifications multiples de nos travaux, nous en sommes venus à douter des conclusions rapportées par la littérature.

Nouvelle approche

Que se passerait-il et que devrait-on faire si on osait entreprendre la mise en cause des conclusions usuelles à propos de l'effet tunnel à travers les couches monomoléculaires?

Compte tenu de l'important nombre de travaux aboutissants aux mêmes conclusions et afin d'éviter un éventuel piège, il se révéla nécessaire de concevoir une approche expérimentale nouvelle, se démarquant des protocoles antérieurs, et qui permettrait de s'assurer par nous même qu'effectivement la «condition primordiale» est satisfaite.

Le principe de cette approche, les résultats expérimentaux, ainsi que l'analyse et les conclusions que nous en tirons sont présentées en détail dans cette thèse. Toutefois, disons le tout de suite, nous avons la conviction d'avoir collecté suffisamment d'indices

pour pouvoir sérieusement mettre en doute certaines conclusions importantes en rapport avec l'effet tunnel dans les couches monomoléculaires lipidiques. Conclusions qui, initialement, nous avaient mis sur une "mauvaise" piste.

Nous n'avons pas la prétention de dire que nos conclusions sont plus justes que celles des études précédentes. Ni non plus que nous désirons être des "sèmeurs de zizanie" mais plutôt que nous croyons important de rapporter nos observations avec la meilleur interprétation que nous puissions en donner.

Épilogue

Le lecteur comprendra que par rapport à notre projet initial en rapport avec la photosynthèse, toute cette "saga" a entraîné un éloignement forcé. Cependant, il faut concevoir la présente thèse non pas comme une capitulation ou un échec mais plutôt comme une pause. En effet, en fin de thèse, par le remplacement des électrons par des photons, nous proposons une alternative à la SETI: la SETIP (Spectroscopie par Effet tunnel Inélastique Photonique). Nous le verrons, dans le contexte photonique la contrainte majeure intrinsèque à la SETI, sa trop grande sensibilité envers la séparation interélectrode, semble pouvoir être surmontée.

Même si une indicible déception persiste à propos de nos attentes initiales, après des moments troubles, un certain contentement surgit. Il est double. La satisfaction d'avoir trouvé une explication raisonnable à propos du paradoxe ci-dessus et le plaisir de proposer une solution alternative.

Cette apparente histoire triste laisse tout de même songeur. À l'instar de la construction des ponts, une thèse se présente-t-elle toujours comme une voie qui permet le passage de l'optimisme au réalisme par le franchissement du pessimisme? En tout cas, telle en fut mon expérience. Même sans être scientifique, ceci constitue déjà une grande découverte.

Un dernier mot. Parce qu'une bonne partie de nos conclusions va à l'encontre de celles rapportées par la littérature jusqu'à ce jour, nous avons mis un très grand soin et pris tout le temps requis afin de soutenir la crédibilité de nos résultats expérimentaux et de leurs interprétations. Ceci représente un travail de longue haleine qui m'incite à croire que, malgré le gain de temps procuré et en opposition à la thèse actuelle des «thèses à articles», l'enrichissement personnel récolté par la rédaction d'une thèse de type traditionnel apparaît comme un des meilleurs investissements scientifiques. Qui a-t-il de plus important; comprendre ou travailler prestement?

REMERCIEMENTS

Cette thèse est dédiée à mes parents.

Je les remercie de m'avoir permis de connaître la science. C'est probablement parce qu'ils m'ont aimé jusqu'à satiété que j'ai dû tourner mon attention vers les choses dites «non humaines».

Cette thèse est le résultat de travaux effectués sous la bienveillance de monsieur Roger Leblanc, professeur au Centre de recherche en photobiophysique (CRP) de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance pour la grande confiance qu'il m'a toujours témoignée tout au long de mes investigations scientifiques. L'enthousiasme et le support de son encadrement ont pertinemment soutenu ma démarche. Finalement, je lui suis aussi redevable de m'avoir fait profiter de sa grande expérience du monde de la recherche.

Je salue tous ceux qui, sans compter, m'ont prodigué une remarquable assistance. Leurs compétences ont été plus qu'appréciées. Je remercie donc sincèrement Claude Daneault et Rénald Gauvin pour leur expertise graphique précieuse lors des congrès et séminaires; Gaston Gagné et Dany Lemay de l'atelier mécanique et enfin, Renée Thivierge du service des achats.

Ma gratitude va également à tous mes camarades du CRP qui ne m'ont jamais refusé ni une bonne discussion, scientifique ou non, ni une bonne bière! Il sont plutôt nombreux. Je tiens à exprimer mon estime la plus chaleureuse à: Norman Denicourt, Claude Desjardins, Pierre Lavigne, Sonia Grenier, Alain Chalifour, Emmanuel Néonéné, Michel Déry, Salvator et Bernadette Nsengiyumva (sans oublier Marie Thérèse), Hassan Kassi, Jean-Luc Brousseau (d'autant plus que ce dernier a conçu et réalisé un logiciel d'acquisition de données fort apprécié!) et bien d'autres encore. À plusieurs, je leurs dois de nombreuses et stimulantes "engueulades" et "controverse".

Pour leurs contributions multiples et déterminantes, je remercie aussi chaudement: Norman Beaudoin, Luc Morin ainsi que Marc Brullemans.

Également, je sais gré à Gong Ming Wang (Département de physique de l'Université Fudan de Shanghai, Chine), Hugh Jones (Département de physique de Leicester Polytechnics, Angleterre), Vladimir Shubin (Institut de biochimie de l'Académie des sciences de Moscou, Russie) pour m'avoir fait l'honneur de leur amitié.

Finalement, à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu en portant un intérêt attentif aux projets qui m'ont animé au cours des dernières années, je les remercie tous. À chacun et chacune une page de cette thèse est dédiée. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance la plus sincère.

À un niveau plus personnel, je fais un clin d'oeil complice à mes proches. D'abord Nathalie, pour avoir participé de coeur à cette aventure et surtout pour son affection et son appui inconditionnel. J'ai également une pensée toute particulière envers Michèle Bernier, *Schnoupitte*, qui a enduré l'épreuve de cette thèse pendant plus que longtemps. J'espère en être pardonné.

RÉSUMÉ

Depuis le début des années soixante, une importante quantité d'indices a été apportée en faveur de l'effet tunnel dans les films organiques monomoléculaires insérés entre électrodes métalliques selon les procédés de Langmuir-Blodgett et d'adsorption spontanée. La réalisation de deux spectromètres à effet tunnel et la réalisation d'environ 1 100 jonctions métal/isolant/métal (MIM) nous a permis l'examen des processus élastique et inélastique de cet effet dans de tels films.

Le premier spectromètre, aux performances moyennes, est fortement inspiré de la littérature. Quant à lui, le second, d'un genre nouveau et fondé sur un formalisme de la technique de modulation, lui aussi nouveau, présente des performances largement supérieures. Pour la première fois, que ce soit en configuration à deux ou quatre points, un spectromètre à effet tunnel autorise la caractérisation électrique *complète et calibrée* des jonctions MIM. Parmi les paramètres mesurés mentionnons: la caractéristique courant-tension, sa première et deuxième dérivée par rapport à la tension, la conductance dynamique, et finalement, la capacitance dynamique ainsi que sa dérivée. Cet instrument nous permet d'aborder différemment l'effet tunnel dans les couches organiques monomoléculaires. De plus, même caractérisé par une éventuelle inductance, ce spectromètre est apte à mesurer *n'importe quel dispositif en configuration deux ou quatre points*. À notre avis, il constitue une contribution significative à l'avancement de la spectroscopie par effet tunnel inélastique.

Pour pallier à certaines défaillances des approches antérieures, la nôtre se fonde essentiellement sur la définition d'un nouveau paramètre d'investigation: «le facteur de qualité». Ce dernier permet la quantification de l'importance relative de l'effet tunnel vis-à-vis les mécanismes de conduction électronique, dits «de volume» ou «de masse», au sein des jonctions MIM. Il s'avère que le facteur de qualité permet de s'assurer de l'intégrité des couches organiques monomoléculaires.

À propos de l'effet tunnel dans les couches monomoléculaires au sein des jonctions MIM, les conclusions auxquelles nous aboutissons vont à l'encontre des conceptions acceptées jusqu'à ce jour. Plus précisément, nos résultats montrent que les mécanismes de conduction de volume au sein des couches monomoléculaires d'acides gras, déposées selon les techniques usuelles de Langmuir-Blodgett et d'adsorption spontanée, ne sont pas dominés par la conduction par effet tunnel. Dans de tels films, l'occurrence de «sites libres» est fréquente et une analyse spectrale SETI nous informe sur leur profil. De plus, pour l'obtention de spectres SETI intenses, il appert que la taille des molécules d'intérêt est un facteur limitatif important et sous-évalué par le passé.

Finalement, nous développons un modèle, fondé sur l'hypothèse de «filaments» conducteurs traversant les couches monomoléculaires. Cette modélisation permet de rationaliser les résultats, apparemment contradictoires avec les nôtres, de toutes les études antérieures qui, comme dit en avant-propos, nous ont mis sur une «mauvaise» piste. Bref, nous considérons que la question de l'effet tunnel dans les films organiques monomoléculaires demeure un sujet ouvert et que certaines conclusions importantes rapportées par la littérature ont besoin d'investigations supplémentaires.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	II
REMERCIEMENTS	V
RÉSUMÉ	VI
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES CONVENTIONS, SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
I CONVENTIONS	XVII
1.1 Mathématique	xvii
1.1.1 Généralités	xvii
1.1.2 Unités	xvii
1.1.3 Électronique et optique	xviii
1.1.4 Indices	xviii
1.2 Langue et glossaire	xix
1.3 Divers	xx
1.3.1 Références	xx
1.3.2 Nomenclature des jonctions	xx
1.3.3 Nomenclature de modes vibratoires	xx
II VARIABLES ET SYMBOLES MATHÉMATIQUES	XXI
II.1 Alphabet roman	xxi
II.2 Alphabet grec	xxi
II.3 Divers	xxii
III ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES NOMINATIFS	XXII
NOTES	XXIV
CHAPITRE 1: INTRODUCTION	2
1.1 PHOTOSYNTHÈSE ET SPECTROSCOPIE VIBRATOIRE	2
1.1.1 Brève revue de la photosynthèse	2
1.1.2 Application de la spectroscopie vibratoire en photosynthèse	4
1.2 UNE AUTRE VOIE D'INVESTIGATION: LA SETI	8
1.2.1 Approche synthétique monomoléculaire	8
1.2.2 Aperçu de la SETI	9
1.2.2.1 Historique	10
1.2.2.2 Principe	12
1.2.2.3 Exemple type	14
1.2.2.4 Bilan des avantages et inconvénients	17
1.2.2.4.1 Avantages	17
1.2.2.4.2 Inconvénients	18
1.3 ÉPILOGUE	20
1.3.1 Présage ou science fiction?	21
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 1	23
CHAPITRE 2: ASPECTS THÉORIQUES	32
2.1 EFFET TUNNEL	32
2.1.1 Généralités	32
2.1.2 Historique et perspectives	32
2.1.3 Nature de l'effet tunnel	35
2.1.3.1 Description usuelle de l'effet tunnel	35
2.1.3.2 Effet tunnel en tant que transition	38
2.1.3.3 Effet tunnel en tant que fluctuation	40
2.1.4 Probabilité de transmission	41
2.1.4.1 Calcul direct	41
2.1.4.2 Coefficients de réflexion et de transmission	41
2.1.4.3 Barrière à profil rectangulaire	46
2.1.4.3.1 Effet Fabry-Pérot	46
2.1.4.3.2 Effet tunnel	47
2.1.4.4 Profil général	50
2.1.5 Effet tunnel inélastique	50
2.1.6 Analogie avec l'optique: effet tunnel photonique	52
2.1.6.1 Prismes de Newton	53
2.1.6.2 Relation «mécanoptique»	54
2.1.6.3 Réflexion «délocalisée»	55
2.1.6.4 Résonateur Fabry-Pérot	55

2.2	COURANT TUNNEL ÉLASTIQUE DANS LES JONCTIONS MIM	57
2.2.1	<i>Jonction MIM</i>	57
2.2.2	<i>Formulations usuelles</i>	58
2.2.2.1	<i>Formulation générale</i>	59
2.2.2.2	<i>Modèle standard</i>	64
2.2.2.3	<i>Effet de la température</i>	67
2.2.3	<i>Effet tunnel en présence d'une électrode supraconductrice</i>	69
2.3	COURANT TUNNEL INÉLASTIQUE DANS LES JONCTIONS MIM	72
2.3.1	<i>Généralités</i>	72
2.3.2	<i>Spectroscopie par effet tunnel inélastique</i>	72
2.3.2.1	<i>Signal inélastique</i>	73
2.3.2.2	<i>Asymétrie des spectres de la SETI</i>	75
2.3.2.3	<i>Effet de la température</i>	76
2.3.2.4	<i>Effet de la bande interdite</i>	77
2.3.3	<i>Mécanismes d'interaction inélastique</i>	77
2.3.3.1	<i>Dipôle permanent</i>	78
2.3.3.2	<i>Dipôle induit</i>	83
2.3.3.3	<i>Charge partielle</i>	84
2.3.3.4	<i>Migration de charge</i>	85
	RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 2	87
	CHAPITRE 3: MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	95
3.1	FABRICATION DES JONCTIONS	95
3.1.1	<i>Considérations générales</i>	95
3.1.1.1	<i>Choix de la méthode de fabrication</i>	95
3.1.1.2	<i>Vaporisation sous vide</i>	95
3.1.1.3	<i>Insertion de l'échantillon et barrière de potentiel</i>	96
3.1.2	<i>Préparation des jonctions MIM</i>	98
3.1.2.1	<i>Nettoyage du substrat</i>	98
3.1.2.2	<i>Étapes de fabrication</i>	98
3.1.2.2.1	<i>Combinaison aluminium-plomb</i>	100
3.1.2.3	<i>Configuration des électrodes</i>	101
3.1.2.3.1	<i>Effet de bord</i>	103
3.1.2.4	<i>Support thermostaté</i>	103
3.1.2.5	<i>Système à vide</i>	107
3.1.2.6	<i>Prise en charge des jonctions</i>	110
3.1.3	<i>Déposition des échantillons</i>	111
3.1.3.1	<i>Tournoiement</i>	111
3.1.3.2	<i>Film solide</i>	111
3.1.3.3	<i>Rinçage</i>	112
3.1.3.4	<i>Électrodéposition</i>	113
3.1.3.5	<i>Film Langmuir-Blodgett</i>	113
3.1.3.5.1	<i>Conditions particulières</i>	116
3.1.3.5.2	<i>Acides gras</i>	116
3.1.3.5.3	<i>Chlorophylle</i>	119
3.1.3.5.4	<i>Calibration de la balance à torsion</i>	121
3.1.3.6	<i>Adsorption spontanée</i>	121
3.2	ÉVALUATION DES JONCTIONS	125
3.2.1	<i>Résistance et capacitance</i>	125
3.2.2	<i>Mise en évidence de l'effet tunnel: paramètres usuels</i>	128
3.2.2.1	<i>Dépendance exponentielle de la conductivité</i>	129
3.2.2.2	<i>Indépendance de la conductivité vis-à-vis la température</i>	130
3.2.2.3	<i>Observation de la bande interdite</i>	131
3.2.3	<i>Facteur de qualité</i>	131
3.2.3.1	<i>Définition formelle</i>	131
3.2.3.2	<i>Terminologie</i>	133
3.2.4	<i>Spectres</i>	134
3.3	DESCRIPTION DES SPECTROMÈTRES	136
3.3.1	<i>Technique de modulation</i>	136
3.3.1.1	<i>Type de modulation</i>	136
3.3.1.2	<i>Modulation du courant</i>	137
3.3.1.3	<i>Modulation de la tension</i>	139
3.3.1.4	<i>Résolution</i>	142
3.3.1.5	<i>Recommandations</i>	144
3.3.1.5.1	<i>Bruit électromagnétique</i>	144
3.3.1.5.2	<i>Mise à la terre</i>	144
3.3.1.5.3	<i>Fréquence de modulation</i>	144
3.3.1.5.4	<i>Composants</i>	145
3.3.2	<i>Spectromètre originel</i>	145

3.3.3	Spectromètre calibré	146
3.3.3.1	Principe de fonctionnement	147
3.3.3.2	Description formelle	149
3.3.3.2.1	Conductance et capacitance	149
3.3.3.2.2	Spectroscopie	151
3.3.3.3	Circuit électronique	152
3.3.3.3.1	Source d'alimentation	152
3.3.3.3.2	Moniteur de tension	152
3.3.3.3.3	Moniteur de courant	152
3.3.3.3.4	Atténuateur	153
3.3.3.3.5	Balayeur	154
3.3.3.3.6	Chargeur	154
3.3.3.3.7	Soustracteur	154
3.3.3.4	Propagation des signaux	155
3.3.3.5	Performances	157
3.3.3.5.1	Capacitance	157
3.3.3.5.2	Conductance	158
3.3.3.5.3	Spectre	161
	RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 3	164
	CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS	172
4.1	OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES	172
4.1.1	Rugosité des électrodes d'étain	172
4.1.2	Bruit spectral	175
4.1.3	Résistance et capacitance des jonctions	180
4.1.3.1	Résistance	180
4.1.3.2	Capacitance	181
4.1.4	Oxyde d'aluminium natif	182
4.1.4.1	Épaisseur	182
4.1.4.2	Cinétique	183
4.1.4.3	Interprétation	187
4.2	CONDUCTION ÉLECTRONIQUE DANS LES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES D'ACIDE GRAS	189
4.2.1	Monocouches adsorbées	189
4.2.1.1	Facteur de qualité	189
4.2.1.1.1	Sélection des données	189
4.2.1.1.2	Dichotomie	192
4.2.1.1.3	Postulats	195
4.2.1.1.4	Chemins conducteurs	197
4.2.1.1.5	Épaisseur limite	203
4.2.1.1.6	Hauteur de barrière	204
4.2.1.1.7	Inhibition	205
4.2.1.2	Conductivité	207
4.2.1.3	Spectres	208
4.3	INVESTIGATIONS SPECTROSCOPIQUES	213
4.3.1	Jonctions vierge et contaminée	213
4.3.2	Acides gras adsorbés	214
4.3.2.1	Acide Formique (C_1)	214
4.3.2.2	Acide hexanoïque ou caproïque (C_6)	214
4.3.2.3	Acide heptanoïque ou enanthique (C_7)	216
4.3.2.4	Acide octanoïque ou caprylique (C_8)	217
4.3.2.5	Acide décanoïque ou caprique (C_{10})	218
4.3.2.6	Acide undécanoïque ou hendécanoïque (C_{11})	218
4.3.2.7	Acide dodécanoïque ou laurique (C_{12})	220
4.3.2.8	Acides octadécanoïque ou stéarique (C_{18}) et tétracosanoïque ou lignocérique (C_{24})	220
4.3.3	Chlorophylle «a»	223
4.3.3.1	Tournoiement	223
4.3.3.2	Film solide	224
4.3.3.3	Électrodéposition	225
4.3.3.4	Film Langmuir-Blodgett	226
4.3.3.5	Adsorption spontanée	227
4.3.3.6	Rinçage	228
4.3.3.7	Interprétation	229
	RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 4	232
	CHAPITRE 5: DISCUSSIONS ET MODÉLISATION	236
5.1	NOTES SUR LA DENSITÉ DE COURANT DE PROBABILITÉ	236
5.1.1	Définitions	236

5.1.2	<i>Amplitude de probabilité de transition</i>	239
5.2	SUR L'EFFET TUNNEL DANS LES FILMS ORGANIQUES MONOMOLÉCULAIRES	241
5.2.1	<i>Modèle des chemins métalliques</i>	242
5.2.2	<i>Revue de littérature</i>	244
5.2.3	<i>Conductivité des filaments métalliques étroits</i>	248
5.2.4	<i>Équations «maîtresses»</i>	249
5.2.4.1	<i>Pores larges</i>	251
5.2.4.2	<i>Pores étroits</i>	251
5.2.5	<i>Ajustements paramétriques</i>	252
	RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 5	255
CHAPITRE 6: PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS		260
6.1	LA SETIP, UNE ALTERNATIVE À LA SETI?	260
6.1.1	<i>Approche microscopique</i>	261
6.1.2	<i>Approche macroscopique</i>	263
6.1.3	<i>Montages expérimentaux</i>	266
6.2	SUGGESTIONS DE RECHERCHE	268
6.2.1	<i>Nature du bruit des jonctions MIM</i>	268
6.2.2	<i>Modèle des pores</i>	268
6.3	RÉCAPITULATIF ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES	270
6.3.1	<i>Agrégation de la chlorophylle</i>	270
6.3.2	<i>Spectromètre calibré</i>	270
6.3.3	<i>Facteur de qualité</i>	270
6.3.4	<i>Limite de l'effet tunnel</i>	271
6.3.5	<i>Épilogue</i>	271
	RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 6	272
ANNEXES		274
I	NOMENCLATURE DE WILSON	274
II	MÉCANISMES DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE AUTRES QUE L'EFFET TUNNEL DIRECT DANS LES JONCTIONS MIM	276
II.1	<i>Effet tunnel résonnant</i>	277
II.2	<i>Émission thermo-électronique et conduction limitée par charge spa- tiale</i>	278
II.3	<i>Mécanisme Schottky</i>	280
II.4	<i>Mécanisme Poole-Frenkel</i>	281
II.5	<i>Conduction par sauts multiples</i>	282
III	CONDITION QUASICLASSIQUE OU APPROXIMATION WKB	285
	RÉFÉRENCES DES ANNEXES	288
INDEX		291

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I</i>	<i>Indices mathématiques nominatifs</i>	<i>xviii</i>
<i>Tableau II</i>	<i>Mots adoptés dans le cadre de cette thèse</i>	<i>xix</i>
<i>Tableau III</i>	<i>Nomenclature de modes vibratoires usuels</i>	<i>xxi</i>
<i>Tableau 1.1</i>	<i>Attribution proposée pour les modes vibratoires de l'acide benzoïque</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 1.2</i>	<i>Comparaison de diverses spectroscopies vibratoires</i>	<i>17</i>
<i>Tableau 2.1</i>	<i>Faits saillants de l'histoire de l'effet tunnel</i>	<i>33</i>
<i>Tableau 2.2</i>	<i>Chronologie des formulations du courant tunnel élastique</i>	<i>59</i>
<i>Tableau 2.3</i>	<i>Chronologie des formulations du courant tunnel inélastique</i>	<i>73</i>
<i>Tableau 3.1</i>	<i>Conditions de vaporisation des métaux</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 3.2</i>	<i>Conditions de transfert des films Langmuir-Blodgett</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 3.3</i>	<i>Conditions de production des films adsorbés</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 3.4</i>	<i>Comparaison des avantages et inconvénients des deux types de modulation</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 3.5</i>	<i>Comparaison de la position des bandes spectrales de l'acide benzoïque</i>	<i>163</i>
<i>Tableau 4.1</i>	<i>Fraction trouée requise (nombre de molécules manquantes) d'une jonction $Al/AlO_x/C_{18}/Pb$ de 1 mm^2 pour l'obtention d'un facteur de qualité normalisé voisin de 0,8</i>	<i>202</i>
<i>Tableau 4.2</i>	<i>Fraction trouée requise (nombre de molécules manquantes) d'une jonction $Al/AlO_x/C_{18}/Pb$ de $0,1 \text{ mm}^2$ pour l'obtention d'un facteur de qualité normalisé voisin de 0,8</i>	<i>202</i>
<i>Tableau 4.3</i>	<i>Attribution proposée pour les modes vibratoires de l'acide octadécanoïque (C_{18})</i>	<i>222</i>
<i>Tableau 5.1</i>	<i>Logarithme de la conductivité exprimée en S/cm rapporté par la littérature</i>	<i>244</i>
<i>Tableau 5.2</i>	<i>Explications des notes du tableau 5.1</i>	<i>245</i>
<i>Tableau 5.3</i>	<i>Libre parcours moyen et conductivité de métaux usuels</i>	<i>249</i>
<i>Tableau 5.4</i>	<i>Compilation des valeurs déterminées par ajustements paramétriques du modèle des pores</i>	<i>254</i>
<i>Tableau 1.1</i>	<i>Attribution des modes vibratoires du benzène</i>	<i>274</i>
<i>Tableau 11.1</i>	<i>Comparaison formelle de quelques mécanismes de conduction usuels</i>	<i>276</i>

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1</i>	<i>Représentation sommaire des complexes protéiques impliqués dans la phase physicochimique de la photosynthèse</i>	2
<i>Figure 1.2</i>	<i>Représentation sommaire de l'organisation du centre réactionnel au sein des protéines</i>	4
<i>Figure 1.3</i>	<i>Modèles d'interaction de la paire spéciale pour <i>Rhodospirillum rubrum</i> et <i>Rhodobacter sphaeroides</i></i>	5
<i>Figure 1.4</i>	<i>Structure de la bactériochlorophylle</i>	6
<i>Figure 1.5</i>	<i>Spectre de différence de centres réactionnels de <i>Rhodopseudomonas viridis</i></i>	7
<i>Figure 1.6</i>	<i>Contributions élastique et inélastique du courant tunnel total</i>	13
<i>Figure 1.7</i>	<i>Deuxième dérivée d'une courbe I-V idéale ne comportant qu'une seule tension critique</i>	13
<i>Figure 1.8</i>	<i>Spectre vibratoire SETI de l'acide benzoïque</i>	14
<i>Figure 1.9</i>	<i>Benzoate adsorbé et modes vibratoires normaux de la fonction acide ionisée</i>	15
<i>Figure 2.1</i>	<i>Potentiel énergétique arbitraire illustrant l'origine de l'effet tunnel</i>	37
<i>Figure 2.2</i>	<i>Potentiel énergétique arbitraire définissant une barrière de potentiel</i>	38
<i>Figure 2.3</i>	<i>Effet tunnel en tant que transition quantique</i>	40
<i>Figure 2.4</i>	<i>Profil de barrière utilisé pour la définition des coefficients de réflexion et de transmission</i>	42
<i>Figure 2.5</i>	<i>Représentation d'un profil de potentiel quelconque en tant que suite de barrières rectangulaires</i>	45
<i>Figure 2.6</i>	<i>Profil de barrière de potentiel le plus simple qui soit</i>	46
<i>Figure 2.7</i>	<i>Point de vue classique de l'interaction inélastique</i>	51
<i>Figure 2.8</i>	<i>Création d'un canal de transition inélastique</i>	52
<i>Figure 2.9</i>	<i>Configuration expérimentale mettant en évidence l'effet tunnel photonique</i>	53
<i>Figure 2.10</i>	<i>Structure spatio-énergétique des jonctions MIM</i>	57
<i>Figure 2.11</i>	<i>Structure spatio-énergétique d'une jonction symétrique définissant les énergies à partir du niveau du vide</i>	63
<i>Figure 2.12</i>	<i>Conductivité des jonctions MIM à effet tunnel</i>	66
<i>Figure 2.13</i>	<i>Dépendance thermique de la résistance d'une jonction MIM à effet tunnel</i>	69

<i>Figure 2.14</i>	<i>Structure spatio-énergétique des jonctions NIS, à 0 K, et en absence de champ magnétique</i>	<i>71</i>
<i>Figure 2.15</i>	<i>Courbe courant-tension caractéristique des jonctions NIS</i>	<i>71</i>
<i>Figure 2.16</i>	<i>Structure spatio-énergétique des jonctions MIM à 0 K manifestant l'effet tunnel inélastique</i>	<i>74</i>
<i>Figure 2.17</i>	<i>Modélisation des liaisons moléculaires selon Scalapino et Marcus</i>	<i>79</i>
<i>Figure 2.18</i>	<i>Génération d'un moment dipolaire orthogonal dû à l'asymétrie des liaisons chimiques</i>	<i>83</i>
<i>Figure 2.19</i>	<i>Modélisation des liaisons moléculaires selon Kirtley, Scalapino et Hansma</i>	<i>84</i>
<i>Figure 3.1</i>	<i>Profil de jonction et connecteur</i>	<i>102</i>
<i>Figure 3.2</i>	<i>Profils des caches fixe et mobile définissant le masque</i>	<i>104</i>
<i>Figure 3.3</i>	<i>Bordure des électrodes vaporisées sous vide</i>	<i>105</i>
<i>Figure 3.4</i>	<i>Inclinaison en périphérie de l'électrode de base</i>	<i>105</i>
<i>Figure 3.5</i>	<i>Détails du support thermostaté</i>	<i>106</i>
<i>Figure 3.6</i>	<i>Éléments essentiels du système à vide</i>	<i>109</i>
<i>Figure 3.7</i>	<i>Principe du dépôt par tournoiement</i>	<i>111</i>
<i>Figure 3.8</i>	<i>Principe du dépôt par film solide</i>	<i>112</i>
<i>Figure 3.9</i>	<i>Dispositif utilisé pour l'électrodéposition de la chlorophylle</i>	<i>113</i>
<i>Figure 3.10</i>	<i>Principe de fonctionnement de la cuve de Langmuir</i>	<i>115</i>
<i>Figure 3.11</i>	<i>Principe du transfert de Langmuir-Blodgett (transfert de type «Z»)</i>	<i>117</i>
<i>Figure 3.12</i>	<i>Structure générale des acides gras saturés</i>	<i>117</i>
<i>Figure 3.13</i>	<i>Comparaison des équations 3.6 et 3.7</i>	<i>118</i>
<i>Figure 3.14</i>	<i>Isotherme de pression de surface de l'acide stéarique</i>	<i>119</i>
<i>Figure 3.15</i>	<i>Structure de la chlorophylle «a»</i>	<i>120</i>
<i>Figure 3.16</i>	<i>Isotherme de pression de surface de la chlorophylle «a»</i>	<i>120</i>
<i>Figure 3.17</i>	<i>Dispositif utilisé pour l'insertion en phase vapeur</i>	<i>122</i>
<i>Figure 3.18</i>	<i>Dispositif utilisé pour l'insertion en phase liquide</i>	<i>123</i>
<i>Figure 3.19</i>	<i>Circuit électrique équivalent des jonctions MIM en configuration «quatre points»</i>	<i>125</i>
<i>Figure 3.20</i>	<i>Circuit électrique équivalent d'une jonction MIM dopée</i>	<i>127</i>

<i>Figure 3.21</i>	<i>Courbe de conductance dynamique d'une jonction NIS type</i>	<i>132</i>
<i>Figure 3.22</i>	<i>Jonction MIM en tant que système non linéaire</i>	<i>136</i>
<i>Figure 3.23</i>	<i>Principe de la technique de modulation (appliquée au courant)</i>	<i>138</i>
<i>Figure 3.24</i>	<i>Principe de la technique de modulation (appliquée à la tension)</i>	<i>140</i>
<i>Figure 3.25</i>	<i>Propagation des signaux et détails du circuit électronique du spectromètre originel</i>	<i>146</i>
<i>Figure 3.26</i>	<i>Principe de fonctionnement du spectromètre calibré</i>	<i>148</i>
<i>Figure 3.27</i>	<i>Détails du circuit électronique du spectromètre calibré</i>	<i>153</i>
<i>Figure 3.28</i>	<i>Propagation des signaux du spectromètre entier</i>	<i>157</i>
<i>Figure 3.30</i>	<i>Capacitance d'une diode 1N4723 en mode varicap</i>	<i>159</i>
<i>Figure 3.31</i>	<i>Conductance dynamique d'une jonction MIM dopée à l'acide benzoïque</i>	<i>159</i>
<i>Figure 3.29</i>	<i>Circuit de conditionnement utilisé pour interfacer le spectromètre et la carte de numérisation</i>	<i>160</i>
<i>Figure 3.32</i>	<i>Spectre tunnel de l'acide benzoïque</i>	<i>161</i>
<i>Figure 4.1</i>	<i>Destruction de l'architecture supramoléculaire par l'électrode complémentaire</i>	<i>173</i>
<i>Figure 4.2</i>	<i>Spectre d'une jonction Sn/SnO_x/C₁₈(LB:1)/Pb où l'étain est déposé sur substrat maintenu à TP</i>	<i>174</i>
<i>Figure 4.3</i>	<i>Spectre d'une jonction Sn/SnO_x/C₁₈(LB:1)/Pb où l'étain est déposé sur substrat maintenu à 77 K</i>	<i>175</i>
<i>Figure 4.4</i>	<i>Rapport en courant des bruits particulaire et thermique pour le contexte type de la SETI</i>	<i>177</i>
<i>Figure 4.5</i>	<i>Évolution du rapport S/B à 360 meV en fonction de R_J pour ΔG/G = 1%</i>	<i>179</i>
<i>Figure 4.6</i>	<i>Évolution du rapport S/B à 360 meV en fonction de R_J pour ΔG/G = 0,1%</i>	<i>179</i>
<i>Figure 4.7</i>	<i>Évolution de la résistance normalisée en fonction de la température</i>	<i>181</i>
<i>Figure 4.8</i>	<i>Capacitance d'une jonction Al/AlO_x/C₁₈(LB:1)/Pb en fonction de la tension</i>	<i>181</i>
<i>Figure 4.9</i>	<i>Évolution de la résistance d'une jonction type sur une période de quelques semaines</i>	<i>185</i>
<i>Figure 4.10</i>	<i>Évolution de la résistance d'une jonction sur une période de 49 semaines</i>	<i>185</i>
<i>Figure 4.11</i>	<i>Ajustements logarithmique et parabolique sur une période de quelques semaines</i>	<i>186</i>
<i>Figure 4.12</i>	<i>Ajustement logarithmique et bifonctionnel sur une période de 49 semaines</i>	<i>186</i>

Figure 4.13	Exemple de courbe de conductance dynamique à courbure positive	190
Figure 4.14	Exemple de courbe de conductance dynamique à courbure négative	190
Figure 4.15	Exemple de courbe de conductance dynamique sans ailes	191
Figure 4.16	Exemple de courbe de conductance dynamique de jonction avec facteur de qualité nul	191
Figure 4.17	Facteur de qualité en fonction de la longueur de chaîne pour $6 \leq n \leq 10$	193
Figure 4.18	Histogramme des valeurs obtenues pour le facteur de qualité pour l'ensemble des jonctions sélectionnées	194
Figure 4.19	Proportion de jonctions appartenant au groupe 1 en fonction de la longueur de chaîne	194
Figure 4.20	Modèle de pore et chemin conducteur	195
Figure 4.21	Facteur de qualité en fonction de la fraction trouée	201
Figure 4.22	Évolution du facteur de qualité en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde	203
Figure 4.23	Algorithme utilisé pour évaluer la hauteur de barrière effective associée aux films organiques monomoléculaires	206
Figure 4.24	"Évolution" du facteur de qualité en fonction de n	207
Figure 4.25	Conductivité des jonctions du groupe 1 en fonction de la séparation interélectrode	208
Figure 4.26	Comparaison des spectres de C_6 et C_{12}	210
Figure 4.27	Profil des pores de films monomoléculaires d'acides gras à chaîne courte	211
Figure 4.28	Profil des pores de films monomoléculaires d'acides gras à chaîne longue	211
Figure 4.29	Spectre d'une jonction vierge	213
Figure 4.30	Spectre d'une jonction volontairement contaminée	214
Figure 4.31	Spectre de l'acide formique, C_1 , obtenu par adsorption en phase vapeur	215
Figure 4.32	Spectre de l'acide heptanoïque ou enanthique, C_7 , obtenu par adsorption en phase liquide	216
Figure 4.33	Spectre de l'acide octanoïque ou caprylique, C_8 , obtenu par adsorption en phase liquide	217
Figure 4.34	Spectre de l'acide décanoïque ou caprique, C_{10} , obtenu par adsorption en phase liquide	218
Figure 4.35	Spectre de l'acide undécanoïque ou hendécanoïque, C_{11} , obtenu par adsorption en phase liquide	219

<i>Figure 4.36</i>	<i>Spectre de l'acide octadécanoïque ou stéarique, C₁₈, obtenu par tournoiement</i>	221
<i>Figure 4.37</i>	<i>Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par tournoiement</i>	223
<i>Figure 4.38</i>	<i>Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par film solide</i>	224
<i>Figure 4.39</i>	<i>Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par électrodéposition</i>	225
<i>Figure 4.40</i>	<i>Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par transfert de type Langmuir-Blodgett</i>	226
<i>Figure 4.41</i>	<i>Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par adsorption spontanée</i>	227
<i>Figure 4.42</i>	<i>Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par rinçage à l'éthanol</i>	228
<i>Figure 4.43</i>	<i>Spectre de la chlorophylle «a» montrant le faible degré de reproductibilité inhérent à la méthodologie du rinçage à l'éthanol</i>	229
<i>Figure 4.44</i>	<i>Représentation des oligomères de chlorophylle</i>	230
<i>Figure 4.45</i>	<i>Décroissance exponentielle de la probabilité de transmission</i>	231
<i>Figure 5.1</i>	<i>Modèle de pore et chemin conducteur</i>	243
<i>Figure 5.2</i>	<i>Compilation des données obtenues à TP</i>	246
<i>Figure 5.3</i>	<i>Compilation des données obtenues à 77 K</i>	246
<i>Figure 5.4</i>	<i>Compilation de l'ensemble des données</i>	247
<i>Figure 5.5</i>	<i>Résultats de l'ajustement paramétrique selon le modèle standard</i>	253
<i>Figure 5.6</i>	<i>Résultats de l'ajustement paramétrique selon le modèle des chemins conducteurs</i>	253
<i>Figure 6.1</i>	<i>Configuration optique pour l'observation de l'effet tunnel photonique</i>	263
<i>Figure 6.2</i>	<i>Montage expérimental proposé pour la SETIP localisée</i>	266
<i>Figure I.1</i>	<i>Modes vibratoires du benzène et nomenclature de Wilson</i>	275
<i>Figure II.1</i>	<i>Principe de l'effet tunnel de résonance</i>	278
<i>Figure II.2</i>	<i>Potentiel d'image du modèle de Sommerfeld</i>	279
<i>Figure II.3</i>	<i>Déformation du profil de potentiel naturel à proximité d'un métal par imposition d'un potentiel linéaire</i>	280
<i>Figure II.4</i>	<i>Déformation du profil de potentiel naturel d'un état localisé par imposition d'un potentiel linéaire</i>	281

LISTE DES CONVENTIONS, SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

I CONVENTIONS

Cette section constitue un supplément aux conventions scientifiques usuelles. À moins d'avis contraire, le système d'unités SI est utilisé tout au long de cette thèse.

1.1 Mathématique

1.1.1 Généralités

- Les symboles Δ , d et δ désignent respectivement écart, écart différentiel et fluctuation.
- Les vecteurs et les phaseurs sont symbolisés par des caractères gras droits.
- La norme des vecteurs et des phaseurs est représentée par des caractères italiques.
- Les opérateurs sont représentés par une lettre italique surmonté du symbole $\hat{}$.
- Les grandeurs spécifiques sont celles se rapportant à l'unité de volume, d'aire, de longueur ou encore à un nombre d'entités.
- Selon le contexte, les variables primées sont soit des grandeurs spécifiques soit des variables dépendantes d'équations différentielles.
- Les grandeurs complexes conjuguées sont représentées par un astérisque en position exposant.
- La norme des grandeurs complexes (nombres, vecteurs, phaseurs) est représentée par les doubles barres $\|x\|$.
- La valeur moyenne de x est représentée par $\langle x \rangle$.
- Pour les mesures statistiques, les incertitudes sont identifiées à la valeur de la déviation standard.
- L'indice (o) placé en exposant sert à indiquer qu'il s'agit d'une grandeur obtenue en absence de modulation.

1.1.2 Unités

Cette section est utilisée en guise de supplément aux conventions scientifiques usuelles. A moins d'avis contraire le système d'unités SI est utilisé tout au long de cette thèse.

- $[x, y, \dots z] = U$ signifie: l'unité de mesure de $x, y, \dots z$ est U .

(Exemple: $[\mathbf{R}, d, s] = \text{Å}$, signifie que l'unité de mesure de \mathbf{R} , d et s est l'ångström).

- $[x, y, \dots, z]$ signifie que les unités du système SI, associées aux variables du contexte mathématique en question, sont remplacées par x, y, \dots, z respectivement. (Exemple: $[\text{Å}, \text{eV}]$ signifie que le système d'unité utilisé est le système SI excepté pour la distance et l'énergie, exprimées en ångström et électronvolt respectivement).

1.1.3 Électronique et optique

- La valeur *crête* de l'amplitude des signaux modulés et des ondes électromagnétiques est représentée par une lettre italique surmontée du symbole \sim (tilde). La valeur *efficace* est représentée par une variable italique ordinaire.

1.1.4 Indices

Les indices peuvent avoir plus d'une signification. C'est le contexte qui précise le sens. En cas d'ambiguïté, le texte clarifie les désignations.

Tableau 1

Indices mathématiques nominatifs

Indice	Signification	Exemple
1, 2, 3, 4	Contact 1, 2, 3, 4 des jonctions	R_{12} : Résistance entre les contacts 1 et 2
<i>a</i>	Appliqué	Λ_a : Torque appliqué
<i>app</i>	Apparent	σ_{app} : Conductivité apparente
<i>c</i>	Capacitive	I_c : Partie capacitive de I
<i>c</i>	Conduction	E_c : Niveau du bas de la bande de conduction
<i>c</i>	Critique	T_c : Température critique des supraconducteurs
<i>ca</i>	Courant alternatif	V_{ca} : Tension alternative
<i>cc</i>	Courant continu	V_{cc} : Tension continue
<i>d</i>	Diamètre	κ_d : Diamètre caractéristique
<i>dyn</i>	Dynamique	U_{dyn} : Partie dynamique du potentiel U
<i>e</i>	Électron	\mathbf{R}_e : Position de l'électron
<i>eff</i>	Efficace, effectif	V_{eff} : Tension efficace, effective
<i>f</i>	Final	Ψ_f : État quantique final
<i>f</i>	Film organique monomoléculaire	s_f : Épaisseur d'un film organique monomoléculaire
<i>fil</i>	Filament	σ_{fil} : Conductivité d'un filament
<i>F</i>	Fermi	E_F : Niveau de Fermi
<i>g</i>	Gravitationnel	a_g : Accélération gravitationnelle
<i>h</i>	Harmonique	I_h : Amplitude efficace de la $h^{\text{ième}}$ harmonique
<i>h</i>	Haut	g_h : Conductance dynamique sous haute tension ⁵
<i>i</i>	Initial	Ψ_i : État quantique initial
<i>i</i>	Intrinsèque	L_i : Largeur intrinsèque à mihauteur
<i>inc</i>	Incident	\mathbf{j}_{inc} : Densité de courant de probabilité incident
<i>J</i>	Jonction	I_J : Courant dans la jonction
<i>l</i>	limite	x_l : Position limite
<i>m</i>	Maximal	U_m : Potentiel maximal
<i>mod</i>	Modulation	V_{mod} : Tension de modulation
<i>o</i>	Hors tension	g_o : Conductance dynamique hors tension
<i>o</i>	Oxyde,	s_o : Épaisseur d'une couche d'oxyde
<i>p</i>	Pore	σ_p : Conductivité associée à un pore

<i>part</i>	Particule, particulière	I_{part} :	Bruit dû à la nature particulière du courant
ρ	Relatif	ϵ_{ρ} :	Permittivité relative
<i>r</i>	Résistive	I_r :	Partie résistive de I
<i>R</i>	Réfléchi	\mathbf{j}_R :	Densité de courant de probabilité réfléchi
<i>rad</i>	Radiation	ω_{rad} :	Pulsation de la radiation
<i>res</i>	Résultant	I_{res} :	Bruit en courant, résultant
<i>rés</i>	Résiduel	$\rho_{rés}$:	Résistivité résiduelle
<i>s</i>	Sortie	V_s :	Tension de sortie
<i>stat</i>	Statique	U_{stat} :	Partie statique du potentiel U
<i>t</i>	Tige	ℓ_t :	Longueur de tige
<i>t</i>	Travail	E_t :	Travail d'extraction
<i>t</i>	Tunnel	g_t :	Conductance dynamique associée à l'ET
<i>therm</i>	Thermique	I_{therm} :	Bruit dû à l'agitation thermique
<i>trans</i>	Transmis	\mathbf{j}_{trans} :	Densité de courant de probabilité transmis
<i>v</i>	Vide	ϵ_v :	Permittivité diélectrique du vide
<i>v</i>	Volume	g_v :	Conductance dynamique de volume
<i>vib</i>	Vibration	ω_{vib} :	Pulsation de la vibration
<i>x, y, z</i>	Coordonnées cartésiennes	μ_{\parallel} :	Composante du moment dipolaire parallèle à un plan
\parallel	Composante parallèle	E_{\perp} :	Énergie associée au mouvement perpendiculaire à un plan
\perp	Composante perpendiculaire	A_{\rightarrow} :	Amplitude de l'onde se déplaçant selon le sens des x croissants
\rightarrow	Selon le sens des x croissants	A_{\leftarrow} :	Amplitude de l'onde se déplaçant selon le sens des x décroissants
\leftarrow	Selon le sens des x décroissants		

1.2 Langue et glossaire

- Les guillemets « » sont utilisés pour souligner le caractère nominatif d'une série de mots (titre, citation, onomatopée *et cetera*) tandis que les guillemets “ ” sont utilisés pour indiquer que le sens d'une série de mots est étendu ou diffère de la définition usuelle.
- Sauf des exceptions comme «réécrire», «coordonné» ou encore «sous-unité», conformément à la réforme de la langue française récemment proposée, lorsque deux voyelles ou deux consonnes ne se suivent pas, les traits d'union des mots composés sont inexistant. Le trait d'union est aussi préservé en cas de liaison avec un nom propre (exemple anti-Stokes).
- Certains mots, qui ne sont pas d'usage en langue française, paraissent tout de même appropriés au contexte de la présente thèse. Le tableau II liste ceux qui nous semblent les plus importants.

Tableau II

Mots adoptés dans le cadre de cette thèse

Mot	Signification
Ajustable	Qui peut être ajusté
Collapse	Effondrement
Compétitionner	Action de la compétition
Écranter	Action de protéger à l'aide d'un écran
Orientationnel	Relatif à l'orientation
Perturbatif	Qui perturbe

Propagatif	Qui se propage
Résistif	Est dit de la partie d'une grandeur imputée à une résistance
Sinusoidalement	Relatif au sinus, au cosinus, ou à leur combinaison
Sommeur	Dispositif permettant de faire la somme de signaux électriques
Spatialement	Relatif à l'espace
Sub-monomoléculaire	Est dit d'une monocouche qui ne couvre pas entièrement la surface d'intérêt
Tunnel (adjectif)	Relatif à l'effet tunnel
Thermiquement	Relatif à la chaleur
Thermodynamiquement	Relatif à la thermodynamique
Trimmer	Potentiomètre de réglage fin
Vectoriellement	Relatif aux vecteurs

1.3 Divers

1.3.1 Références

- Les références sont rapportées selon la disposition suivante:
Auteurs, *Journal* **volume**, première page (année de parution)
Exemple: R. C. Jacklevic, J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1139 (1966)

1.3.2 Nomenclature des jonctions

- La structure d'une jonction est représentée par une formulation comme celle ci; Éb/ÉbO_x/É(M)/Éc. Éb symbolise l'électrode de base, ÉbO_x la couche d'oxyde, É(M) l'échantillon étudié ainsi que, entre parenthèses, la méthode employée pour sa déposition (T, S, Ri, ÉL, LB, AV, AL: voir section III) et finalement, Éc l'électrode complémentaire.

1.3.3 Nomenclature de modes vibratoires

Tableau III Nomenclature de modes vibratoires usuels

Mouvement:	Élongation		Déformation			
Moment de transition:	Le long d'un axe		Dans un plan		Hors plan	
Parité:	Symétrique	Anti-symétrique	Symétrique	Anti-symétrique	Symétrique	Anti-symétrique
Appellation:	Étirement		Cisaillement	Balancement	Hochement	Torsion
Notation:	v_s	v_a	β_s	β_a	γ_s	γ_a

II VARIABLES ET SYMBOLES MATHÉMATIQUES

La signification de certains symboles peut être multiple. C'est le contexte qui en précise le sens. En cas d'ambiguïté le texte clarifie la situation.

II.1 *Alphabet roman*

a	Constante arbitraire, Ordonnée à l'origine, Indice	L	Largeur à mihauteur
A	Amplitude, Aire	$L_{1/2}$	Milargeur à mihauteur
b	Constante arbitraire, Pente	m	Masse, Indice
B	Constante de Boltzmann	n	Nombre d'atomes, Densité volumique de particules, Densité surfacique de dipôles, Densité de pores
c	Capacitance dynamique (dC/dV), Indice	N	Nombre de particules, Nombre de couches, Nombre de pores
C	Capacitance statique ($V/\omega I$)	o	Indice
d	Diamètre (voir ci-dessous II.3 Divers)	p	Quantité de mouvement
D	Densité d'états (par unité de volume)	P	Probabilité de transmission
e	Charge électrique de l'électron (voir q), Indice	q	Charge partielle, Charge de l'électron (voire e)
e	Base du logarithme népérien	r	Coefficient de corrélation d'ajustement paramétrique, Résistance dynamique, Indice
E	Énergie totale, Champ électrique	R	Probabilité de réflexion des barrières de potentiel, Résistance statique, Indice
f	Fréquence, Fonction de distribution de Fermi-Dirac, Indice	R	Vecteur position
F	Finesse, Fraction trouée, Indice	s	Séparation interélectrodes, Épaisseur de barrière, Indice
g	Conductance dynamique (I/V), Indice	S	Fonction échelon de Heaviside, Action
G	Conductance statique (I/V)	t	Temps ⁷ , Indice
h	Constante de Planck, Indice	T	Température
\hbar	Constante de Planck réduite; $h/2\pi$	U	Potentiel
\hat{H}	Hamiltonien	v	Indice
i	Indice	v	Vecteur vitesse
i	Le nombre imaginaire ($\sqrt{-1}$)	V	Tension électrique statique, Volume
I	Courant statique	x	Coordonnée spatiale cartésienne, variable algébrique
i,j,k	Vecteurs unitaires cartésien§	y	Coordonnée spatiale cartésienne, variable algébrique
j	Indice	z	Coordonnée spatiale cartésienne, variable algébrique
j	Densité de courant de probabilité		
J	Densité de courant électrique, Indice		
k	Norme du vecteur d'onde (nombre d'onde ⁶ : $2\pi/\lambda$), Indice		
K	Constante de torsion		
ℓ	Libre parcours moyen, Longueur		
l	Paramètre de profil des bandes spectrales SETI, Indice		

II.2 *Alphabet grec*

α Polarisabilité moléculaire

δ	Fonction de Dirac, Distance caractéristique	τ	Constante de temps ⁸ , Taux de transition
Δ	Demilargeur des bandes interdites	v	Potentiel perturbateur, Vitesse
δ_{fi}	Delta de Kronecker	ω	Pulsation ($2\pi f$)
ε	Permittivité diélectrique	ξ	Coefficient de couplage
φ	Phase ou déphasage	ψ	Fonction d'onde (indépendante du temps)
ϕ	Flux	Ψ	Fonction d'onde (dépendante du temps)
Γ	Gain	χ^2	Paramètre de fiabilité d'ajustement paramétrique
η	Indice de réfraction relatif complexe (matériau suivant sur précédent)	ζ	Élongation
i	Courant instantané		
κ	Facteur pré-exponentiel caractéristique		
Λ	Torque		
μ	Vecteur moment dipolaire		
μ	Moment dipolaire		
v	Tension électrique instantanée		
π	Constante de Pythagore		
Π	Pression de surface		
θ	Angle		
ρ	Densité, Rapport, Indice		

II.3 Divers

d	Écart différentiels
δ	Fluctuation
Δ	Écart
∂	Différentiation
\mathcal{N}	Constante de normalisation arbitraire
\wp	Densité de probabilité de présence
∇	Opérateur Nabla
∇^2	Opérateur Laplacien

III ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES NOMINATIFS

Les abréviations suivantes s'ajoutent à celles usuellement en cours comme: @, ©, Lté, ...

A_n	Amplificateur opérationnel «n»	CR	Centre réactionnel de la photosynthèse
AV	Auto-adsorption en phase vapeur	CRP	Centre de recherche en photobiophysique
AL	Auto-adsorption en phase liquide	DAP	Détecteur à accord de phase («lock-in amplifier»)
ATP	Adénosine triphosphate	DEL	Diode électroluminescente
b	Bas (bande spectrale)	DPDV	Double position-double voie
BChl	Bactériorhodospine	DPQV	Double position-quadruple voie
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer	e^-	Électron
BPhéo	Bactériophéophytine	é	Épaulement (bande spectrale)
BR	Bactériorhodopsine	É	Échantillon
c_n	Condensateur «n»	Éb	Électrode de base
C_n	Acide gras à n atomes de carbone	Él	Électrodéposition
Chl	Chlorophylle		

ÉbO _x	Oxyde du matériau constituant l'électrode de base	R _n	Résistance «n»
Éc	Électrode complémentaire	R	Raman (spectroscopie)
ÉM	Électromagnétique	Ri	Rinçage
ET	Effet tunnel	RMC	Rejet du mode commun
ETI	Effet tunnel inélastique	RPM	Rotation par minute
f	Faible (bande spectrale)	RR	Raman de résonance (spectroscopie)
FP	Fabry-Pérot	S	Solide (film)
FTIR	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier	S/B	Rapport signal sur bruit
h	Haut (bande spectrale)	SARI	Spectroscopie d'absorption et de réflexion infrarouge (traduction de l'auteur de «Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy»)
HR	Humidité relative	SCAI	Spectroscopie par collision atomique inélastique (traduction de l'auteur de «Atomic Inelastic Scattering»)
i	Intense (bande spectrale)	SCÉI	Spectroscopie par collision électronique inélastique (traduction de l'auteur de «Electron Energy Loss Spectroscopy»)
IR	Infrarouge (spectroscopie)	SCNI	Spectroscopie par collision neutronique inélastique (traduction de l'auteur de «Neutron Inelastic Scattering»)
L	Langmuir (film)	SETI	Spectroscopie par effet tunnel inélastique (traduction de l'auteur de «Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy»)
LB	Langmuir-Blodgett (film)	SETIP	Spectroscopie par effet tunnel Inélastique photonique
m	Moyen (bande spectrale)	SIS	Jonction supraconducteur/isolant/supraconducteur ou semiconducteur/isolant/semiconducteur
M	Métal	SRIFI	Spectroscopie Raman intensifiée par force d'image (traduction de l'auteur de «Surface Enhanced Raman Spectroscopy»)
(M)	(Méthode)	SRT	Spectroscopie par réflexion totale (traduction de l'auteur de «Internal-Reflection Spectroscopy»)
MA	Modulation d'amplitude	t	Très (bande spectrale)
MF	Modulation de fréquence	t ⁺	Trou
MC	Marque de commerce (en position exposant)	T	Tournoiement
MCP	Microscopie en champ proche	TP	Température de la pièce
MET	Microscope à effet tunnel	WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
MFA	Microscope à force atomique		
MIM	Jonction métal/isolant/métal		
MIS	Jonction métal/isolant/semiconducteur		
MS	Jonction métal/semiconducteur		
NADPH	Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate		
NIS	Jonction normal/isolant/supraconducteur		
ND	Non disponible		
p	Peu (bande spectrale)		
pn	Type de jonction semiconductrice		
PA	Pression atmosphérique		
PS I	Photosystème I		
PS II	Photosystème II		
r _n	Résistance «n»		

NOTES

- ¹ S. Gauvin, séminaire intitulé *Photosynthèse et spectroscopie par effet tunnel inélastique: Une étude de la chlorophylle*, tenu au Centre de recherche en photobiophysique le 20 janvier 1989. Cet exposé eut lieu dans le cadre du cours Séminaire I (BIP-6015) du programme de doctorat en biophysique de l'Université du Québec à Trois-Rivières.
- ² W. H. Simpson, P. J. Reucroft, *Thin Solid Films* **6**, 167 (1970)
- ³ T. M. Ginnai, D. P. Oxley, R. G. Pritchard, *Thin Solid Films* **68**, 241 (1980)
- ⁴ School of Physics, Leicester Polytechnic, Leicester
- ⁵ Ici, haute tension signifie tout de même tension inférieure à quelques volts.
- ⁶ Conformément à la pratique usuelle en spectroscopie vibratoire, l'inverse de la longueur d'onde est aussi connu sous le nom de «nombre d'onde»; le facteur 2π est omis.
- ⁷ En tant que paramètre spectral, le temps est celui nécessaire au balayage.
- ⁸ En tant que paramètre spectral, la constante de temps est celle de l'amplificateur à accord de phase.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

*Les années rident la peau; renoncer à son idéal ride
l'âme.*

(Général MacArthur)

1.1 PHOTOSYNTHÈSE ET SPECTROSCOPIE VIBRATOIRE

1.1.1 Brève revue de la photosynthèse

D'un point de vue global, la photosynthèse représente la conversion de l'énergie lumineuse fournie par le soleil en énergie biochimique. Cette énergie est nécessaire à la croissance, et l'évolution en général, des organismes vivants. Éventuellement, la compréhension des mécanismes fondamentaux de la photosynthèse permettra à l'homme de les mimer et de les adapter à ses besoins en transformant l'énergie lumineuse disponible dans une forme qui lui convient: chimique, électrique, *et cetera*.

De nos jours, on sait que la photosynthèse est composée d'un ensemble complexe de processus physicochimiques et biochimiques^{1,2}. Il est d'usage de considérer que la photosynthèse chez les plantes supérieures est composée de deux «phases». La première, dite «phase physicochimique»³ a pour siège la membrane des thylacoïdes tandis que la seconde, nommée «phase biochimique»⁴, se déroule dans le stroma des chloroplastes.

La phase biochimique est expliquée par le cycle de Calvin-Benson. C'est dans ce processus biochimique qu'est assimilé le gaz carbonique atmosphérique lors de la synthèse du glucose. Ce cycle est activé par deux substances à haut potentiel chimique: l'ATP et le NADPH. Ces molécules représentent en quelque sorte le combustible qui fournit l'énergie nécessaire au bon fonctionnement du cycle de Calvin-Benson.

La figure 1.1 schématise la phase physicochimique de la photosynthèse. Son rôle consiste à générer l'ATP et le NADPH. La radiation lumineuse fournit l'énergie requise. Il s'agit donc de la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie chimique.

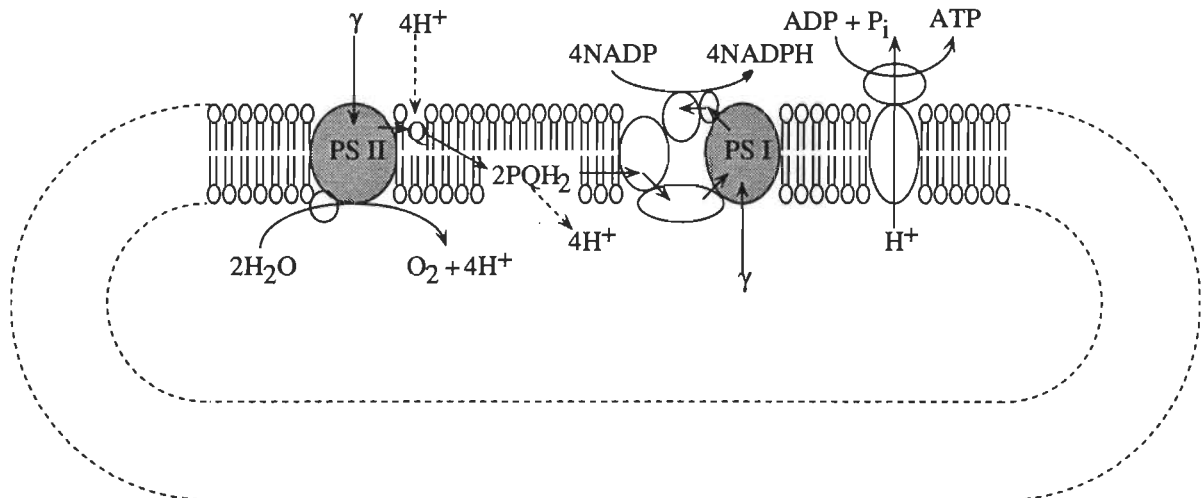


Figure 1.1 Représentation sommaire des complexes protéiques impliqués dans la phase physicochimique de la photosynthèse

De nos jours, les processus de cette phase sont expliqués par une série de réactions d'oxydoréduction se déroulant dans une bicouche lipidique contenant des complexes protéiques divers, activés directement ou indirectement par la lumière.

Dans une première étape les photons sont *absorbés* par des pigments photosensibles. L'énergie de l'excitation est alors emmagasinée sous forme excitonique et *transférée* de pigment en pigment. L'exciton sera éventuellement piégé dans un «centre réactionnel». En ce lieu, l'environnement est propice à la conversion de l'excitation électronique en paire électron-trou (e^-t^+) stabilisée. C'est la *séparation* de charges. L'électron et le trou sont spatialement séparés sur une distance de l'ordre d'une bicouche lipidique. Beaucoup de travaux sont dédiés à la compréhension des mécanismes responsables de cette séparation de charges.

L'ensemble des trois processus que sont l'absorption des photons, le transfert des excitons et la séparation de charges, est connu sous le nom de *processus primaires* de la photosynthèse. Ils se déroulent dans un assemblage plus ou moins complexe de polypeptides appelés «photosystèmes». Chez les plantes supérieures il y en a deux; désignés PS I et PS II.

Lors de la séparation de charges, le trou positif généré dans le PS II sera éventuellement comblé par un électron soutiré ultimement à une molécule d'eau par un complexe protéique qui utilise l'eau comme substrat. Cette décomposition de l'eau entraîne la formation d'oxygène moléculaire qui diffuse jusque dans l'atmosphère. De manière concomitante, se produit un accroissement de la concentration en ions H^+ à l'intérieur de l'enveloppe thylacoïdale, selon l'équation stoechiométrique suivante.



Il existe aussi un deuxième mécanisme ayant pour fonction d'accroître la concentration en ions H^+ . En effet, l'électron de la paire e^-t^+ sera accepté par une quinone près de la surface externe du thylacoïde. Cette quinone, chargée négativement, fixera des ions H^+ de l'extérieur pour finalement les larguer à l'intérieur de l'enveloppe du thylacoïde pour en accroître la concentration. Ces derniers seront utilisés par diffusion chimiosmotique afin d'activer l'enzyme régénératrice d'ATP: l'ATPase.

La production de NADPH se fait à un autre niveau: le photosystème I. Cette fois l'électron de la paire e^-t^+ est utilisé pour réduire le NADP et entraîner la formation de NADPH. Le trou sera comblé par un électron en provenance du photosystème II via une chaîne d'oxydoréducteurs comprenant des cytochromes.

Lorsqu'on s'intéresse aux processus primaires de la photosynthèse, on s'intéresse nécessairement aux complexes pigments-protéines collecteurs de lumière et aux centres réactionnels. Depuis quelques années, on accumule de plus en plus d'informations sur l'architecture de ces entités à l'aide de la méthode de diffraction aux rayons X empruntée aux cristallographes⁵. Les centres réactionnels ont reçu une attention toute particulière. Il semble qu'il y ait beaucoup de similitudes entre les centres réactionnels des divers organismes photosynthétiques, à tout le moins chez les bactéries. L'essentiel de la structure est illustrée à la figure 1.2. Elle consiste en un dimère de pigments, nommé «paire spéciale»,

sur lequel sont connectées deux "branches" de pigments chlorophylliens, A et B, dans une matrice protéique composée de deux sous-unités, L et M, incluses dans une bicouche lipidique. Il apparaît qu'une seule de ces branches (A) est fonctionnelle pour le transfert d'électron lors de la génération de la paire e^-t^+ . Jusqu'à ce jour, on ne sait toujours pas pourquoi il en est ainsi⁶.

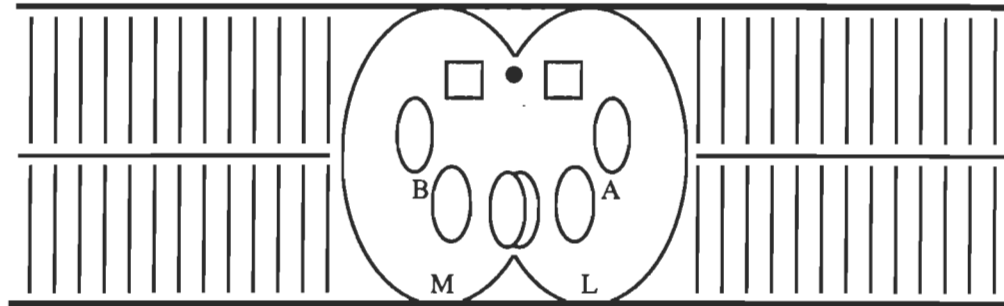


Figure 1.2 Représentation sommaire de l'organisation du centre réactionnel au sein des protéines

Évidemment, on souhaite une modélisation complète. C'est-à-dire, tant au niveau des mécanismes que de la structure tridimensionnelle. Une modélisation précise de ces mécanismes nécessite une connaissance des interactions intimes entre les pigments eux mêmes, tout autant qu'entre ces derniers et les résidus protéiques environnants. À ce propos, les études aux rayons X sont extrêmement intéressantes. Cependant, à cause de la résolution obtenue par diffraction des rayons X (2 à 3 Å), on n'a qu'une idée floue de ces interactions intimes. On voit donc la nécessité d'une méthode d'investigation qui soit sensible à l'environnement immédiat des molécules. Une façon particulièrement intéressante de sonder cet environnement est la spectroscopie vibratoire.

En effet, les divers modes vibratoires sont influencés par les liaisons qu'ils entretiennent avec les molécules du voisinage. Si, par exemple, une modification se produit dans l'environnement immédiat des molécules d'intérêt, le spectre vibratoire le reflétera et l'analyse des modifications de ce spectre donnera des indications sur ce qui a changé.

1.1.2 Application de la spectroscopie vibratoire en photosynthèse

La présente section illustre la pertinence d'utiliser la spectroscopie vibratoire à partir de trois exemples concrets. C'est-à-dire, comment cette spectroscopie fournit des informations sur les interactions intimes qu'entretient la chlorophylle avec son proche voisinage.

Le premier exemple concerne des spectres Raman de résonance différentiels de centres réactionnels bactériens, en l'occurrence *Rhodospirillum (Rsp.) rubrum* et *Rhodobacter (Rhb.) sphaeroides*⁷. Les auteurs ont fait la différence entre un spectre Raman de résonance obtenu sous illumination intense à 364 nm et un autre obtenu dans des conditions d'illumination faible. Les spectres vibratoires obtenus ont permis d'inférer comment les molécules de bactériochlorophylle de la paire spéciale pouvaient être liées aux polypeptides environnants. La figure 1.3 montre la conclusion finale de leur interprétation; dont nous omettons les détails de l'analyse.

On remarque que pour toutes les molécules il y a au moins deux liaisons et que l'atome de magnésium est toujours en cause. Pour une des molécules, la deuxième liaison se fait *via* le groupe acétyle en position 2a (Figure 1.4) tandis que pour l'autre elle se fait *via* le groupe cétone en position 9.

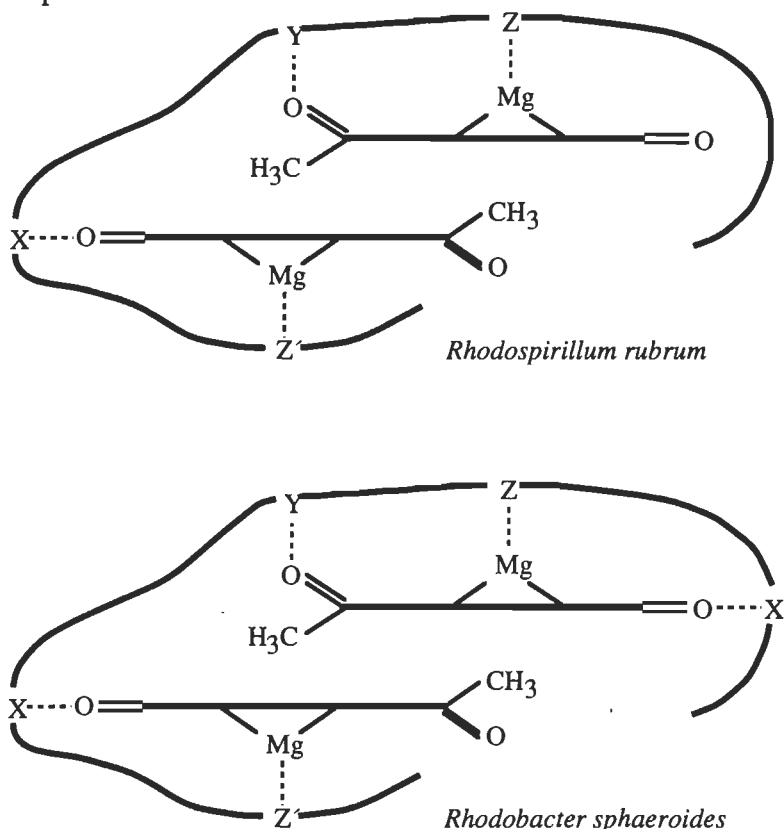


Figure 1.3 Modèles d'interaction de la paire spéciale pour *Rhodospirillum rubrum* et *Rhodobacter sphaeroides*

De plus, dans le cas de *Rhb. sphaeroides* la première molécule possède une troisième liaison via ce même groupe cétone. Les auteurs suggèrent que cette “brisure de symétrie” dans les liaisons des molécules du dimère de BChl soit en cause pour expliquer le fait qu'une seule branche est utilisée pour la séparation de charges dans les centres réactionnels.

Le deuxième exemple concerne la spectroscopie Raman de résonance de centres réactionnels bactériens de *Rhb. sphaeroides*⁸. Les auteurs attirent l'attention sur la présence d'une bande importante à $1\,726\text{ cm}^{-1}$ dans la région où se trouvent les modes vibratoires propionique et carbométhoxyle de la bactériophéophytine; bactériochlorophylle sans atome central de Mg. Comme ces groupes sont en position 7c et 10a respectivement (Figure 1.4), ils ne font pas partie du réseau d'électrons π , contrairement au carbonyle cétone en position 9. Ils ne peuvent être observés intensément en Raman de résonance. Néanmoins, le spectre révèle une bande intense. Pour expliquer ce fait les auteurs postulent une énolisation du groupe cétone par transfert de l'hydrogène du carbone 10 sur l'oxygène de ce groupe. De cette façon, une double liaison apparaît entre les carbonnes 9 et

10. Le groupe carbométhoxyle est maintenant inclus au réseau d'électrons π . Il est donc observé intensément en spectroscopie Raman de résonance. De plus, ces auteurs soutiennent que dans la sous-unité L, la proximité d'un résidu glutamique par rapport au groupe cétone serait responsable de cette énolisation. Les études aux rayons X indiquent qu'une telle situation ne se produit pas pour la sous-unité M. L'énolisation de la BPhéo de la sous-unité L seulement, pourrait expliquer pourquoi seule cette dernière est fonctionnelle pour la séparation de charges.

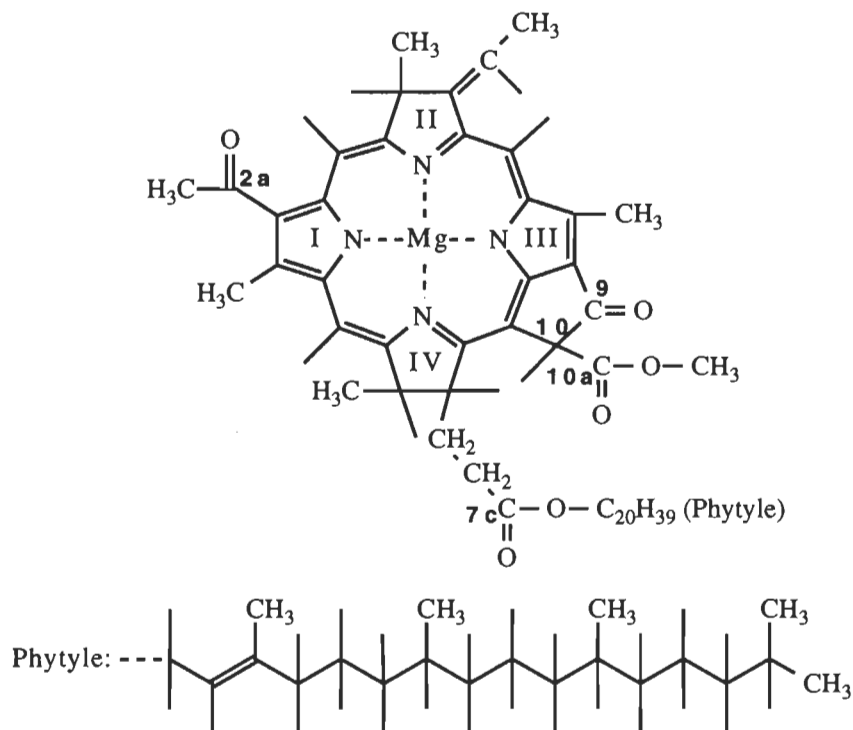


Figure 1.4 Structure de la bactériochlorophylle

Le dernier exemple concerne le centre réactionnel de la bactérie, *Rhodospseudomonas viridis*⁹. Il s'agit de spectres infrarouge obtenus par transformée de Fourier. Les auteurs voulaient voir quelles étaient les modifications induites dans ce centre réactionnel lorsqu'il est soumis à la lumière, autrement dit, dans un état excité. La figure 1.5 montre la différence entre un spectre obtenu en présence de lumière actinique et un autre obtenu en noirceur.

La longueur d'onde du faisceau actinique s'étendait de 715 à 1 100 nm. Le spectre de la Figure 1.5a n'est pas un spectre de différence, c'est un spectre acquis en noirceur. Les deux spectres suivants (b, c) sont des spectres de différence, tandis que la dernière courbe (d) est une mesure du niveau de bruit de ces derniers. Compte tenu du facteur d'agrandissement d'échelle (200×) on remarque que les modifications induites par la lumière sont faibles, particulièrement au niveau des bandes amide I ($1\ 657\text{ cm}^{-1}$) et amide II ($1\ 548\text{ cm}^{-1}$). Les auteurs en déduisent que la lumière ne provoque pas d'importants changements de conformation des polypeptides du centre réactionnel. On remarque aussi l'excellente reproductibilité de ces spectres de différence et on voit que les modifications les plus importantes se trouvent dans la région où vibrent les groupes fonctionnels

carbonyles (ici, de $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$ à $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$). Il semble donc encore une fois que ces derniers aient un rôle relativement important à jouer au coeur des centres réactionnels. Plus spécifiquement, les auteurs pensent que la bande à $1\ 593\ \text{cm}^{-1}$ pourrait être due à l'ionisation du groupe cétone de la BPhéo de la sous-unité L en position 9 par l'acide glutamique à proximité. Cependant, ces auteurs ne disent rien sur l'asymétrie que peut induire cette ionisation.

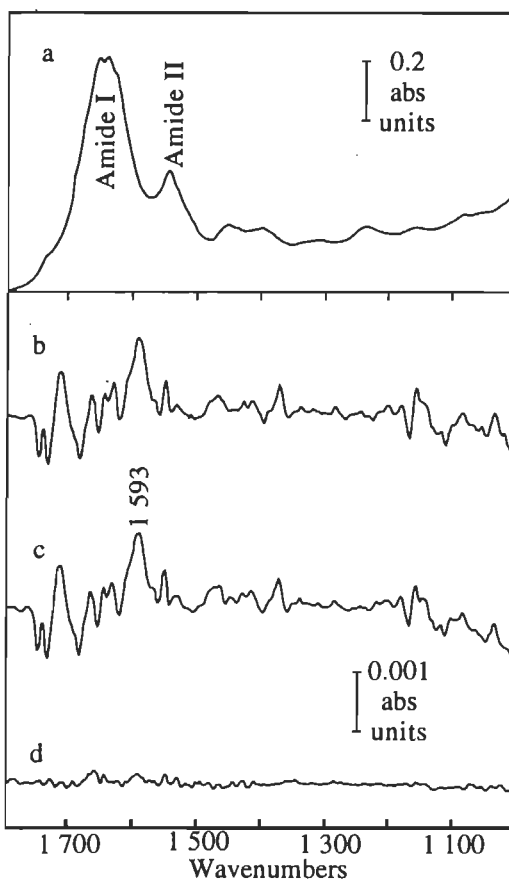


Figure 1.5 Spectre de différence de centres réactionnels de *Rhodospseudomonas viridis* (tirée de la référence concernée)

Deux travaux indépendants au moins, les deux derniers exemples, attribuent un rôle important au même résidu et au même groupe fonctionnel. Il semble donc que les groupes fonctionnels périphériques de l'anneau porphyrine et les résidus protéiques dans l'environnement immédiat aient une fonction importante.

Sans même avoir abordé les complexes pigments-protéines, nous croyons qu'avec ces trois exemples, on comprend l'intérêt d'appliquer la spectroscopie vibratoire en photosynthèse. Bien sûr, les arguments des chercheurs ne sont pas des preuves irréfutables et restent toujours soumis à des vérifications supplémentaires. Néanmoins, il est tout de même évident que la spectroscopie vibratoire a la capacité de fournir des informations sur la nature intime des interactions entre molécules.

1.2 UNE AUTRE VOIE D'INVESTIGATION: LA SETI

1.2.1 Approche synthétique monomoléculaire

L'absorption de la lumière, la propagation des excitons, ainsi que la séparation de charges au sein de la membrane thylacoïdale sont des processus fondamentaux. De ce fait, ils s'expliquent plutôt en termes physiques que biologiques. Cette constatation incite à envisager ces processus dans un cadre synthétique. Dans ce contexte de travail, la compréhension des phénomènes globaux se fait *via* une modélisation constructive constituée de phases successives où le système d'intérêt est graduellement complexifié. Dans un premier temps, on s'intéresse aux *constituants* ou *matériaux* du système: les molécules organiques. Avec l'intention de reproduire les processus étudiés, dans une deuxième étape on dispose les constituants de manière à échafauder ou synthétiser une *structure*. Le point de vue synthétique est opposé à l'approche analytique où on effectue une décomposition du phénomène global en "sous-phénomènes". Que ce soit *in vitro* ou *in vivo*, de ce dernier point de vue, on maintient une tendance à considérer le système d'intérêt dans un état d'intégrité aussi grand que possible en dirigeant l'attention vers les parties qui semblent mises en jeu dans les processus étudiés. Évidemment, ces deux approches sont complémentaires et de fait désirables.

Par exemple, dans le contexte d'une approche synthétique des processus primaires, dans un premier temps on a caractérisé les modes vibratoires de la chlorophylle en solution plus ou moins diluée¹⁰⁻¹⁷ et dans divers états condensés¹⁸⁻²⁰. En cherchant à déduire la nature des interactions entre les pigments et les molécules du solvant, on parvient à dresser une liste d'attribution des diverses bandes vibratoires. Entre autres, ces données servent à caractériser les liaisons intrinsèques du dimère de Chl au sein des centres réactionnels²¹. Afin de faciliter la tâche d'attribution, compte tenu des similitudes entre plusieurs pigments biologiques, il est intéressant d'effectuer les études d'attribution à l'aide de composés modèles^{22,23}.

Dans une étape subséquente, on peut procéder à l'investigation de systèmes "chlorophylliens" plus organisés. On songe ainsi aux couches mono- et multimoléculaires²⁴⁻³⁰, aux micro-émulsions³¹, aux vésicules³² ou encore aux cristaux liquides³³. Naturellement, on est conduit à s'intéresser aux états d'agrégation de cette molécule. Entre autres, est-ce que la chlorophylle doit être au sein d'entités protéiques pour former des états agrégés? Ou plutôt, a-t-elle une tendance spontanée à l'agrégation? Les systèmes envisagés peuvent être complexifiés par l'incorporation de divers acides aminés, comme l'acide glutamique qui semble jouer un rôle important, de séquences polypeptidiques plus ou moins complètes, ou même, éventuellement, de complexes pigments-protéines entiers³⁴.

De nos jours, l'attribution de toutes les bandes vibratoires observées pour la chlorophylle n'est toujours pas complétée. Cependant, comme nous l'avons vu avec les trois exemples ci-dessus, la situation est tout de même suffisamment avancée pour qu'elle soit profitable au contexte analytique. On peut envisager des investigations vibratoires des photosystèmes entiers; ce qui représente un niveau de complexité relativement élevé³⁵⁻³⁸. Nous avons ici un bel exemple de la complémentarité des approches synthétique et analytique.

C'est dans le cadre de l'approche synthétique que s'insèrent les travaux de recherche effectués ici. Il s'agit là d'un choix fondé sur la formation antérieure de l'auteur ainsi que du contexte de recherche du laboratoire où furent menées les recherches. À cause du contrôle qu'elles autorisent à l'échelle moléculaire et avec le dessein de mimer certains comportements biologiques, les méthodologies dites des films de Langmuir et de Langmuir-Blodgett et auto-adsorbés offrent de nombreux avantages³⁹⁻⁴². L'étude des processus primaires de la photosynthèse en est un exemple éloquent. Par exemple, l'absorption de la lumière et la propagation des excitons entre pigments photosensibles dans divers états d'agrégation peuvent très bien être simulées par la méthodologie LB. Dans une phase de complexité supérieure, pour maintenir une plus grande intégrité fonctionnelle des complexes protéiques tels que les centres réactionnels, les lipides natifs peuvent être intégrés aux films. La technique des films LB ne nous limite pas qu'au transfert de simples molécules amphiphiles. En effet, selon cette approche il est possible de réaliser des films L et LB de centres réactionnels et de membranes photosynthétiques complètes qui conservent leurs activités photosynthétiques⁴³.

Via le transfert de tels systèmes sur une électrode métallique ou semiconductrice, les méthodologies de films monomoléculaires offrent un moyen efficace de limiter les mécanismes de transfert de charges aux processus électroniques. De cette façon, en recouvrant le film transféré par une seconde électrode, en quelque sorte, on remplace le milieu aqueux naturel par un milieu dans lequel uniquement les électrons sont libres de se mouvoir. Une des électrodes joue le rôle de donneur d'électrons tandis que la seconde joue celui de l'accepteur. Une simple inversion de la polarité appliquée inverse ces rôles. Les mécanismes de transport de charges autres qu'électroniques sont donc éliminés⁴⁴⁻⁴⁸. Cependant, encore faut-il identifier lequel des mécanismes de conduction électronique est responsable du phénomène étudié. Nous y reviendrons.

1.2.2 Aperçu de la SETI

De nos jours, en terme de quantité de matériel requis, la SETI est reconnue comme une technique spectroscopique extrêmement sensible. Elle est particulièrement bien adaptée à l'investigation des modes vibratoires de molécules adsorbées sur les oxydes métalliques natifs⁴⁹⁻⁶⁷.

Dans cette section, nous tenterons de convaincre le lecteur que la SETI a le potentiel requis pour fournir des informations sur la nature intime des interactions entre molécules. *A priori*, à cause de sa très grande sensibilité, la SETI apparaît tout à fait appropriée à l'étude spectroscopique des couches *monomoléculaires*. Par voie de conséquences elle est toute désignée à une approche synthétique. De plus, elle peut fournir d'importantes informations sur les deux thèmes présentés ci-dessus: la spectroscopie vibratoire et les mécanismes de conduction électronique dans les films organiques. C'est d'ailleurs à cause de cette complémentarité que le projet de thèse initial a évolué de la manière décrite en avant-propos.

Que ce soit de la manière conventionnelle ou par transformée de Fourier, la méthode la plus directe pour obtenir un spectre vibratoire est la spectroscopie infrarouge. Une autre méthode, indirecte cette fois, est la spectroscopie Raman: conventionnelle ou de

résonance. Ce sont les façons de faire les plus habituelles et donc les plus connues. Surtout caractéristique de la spectroscopie Raman conventionnelle, un manque de sensibilité rend parfois laborieux et délicat l'étude vibratoire des systèmes organisés en films LB; spécialement les couches *monomoléculaires*. Il peut arriver que quelques heures d'acquisition de signal soient requises à l'obtention d'un rapport signal sur bruit satisfaisant. Dans de telles circonstances, il devient impératif que l'échantillon demeure stable sur une longue période de temps. Cette exigence n'est malheureusement pas toujours satisfaite et rend hasardeuse l'investigation d'échantillons qui évoluent dans le temps. Heureusement, de récents développements expérimentaux⁶⁸ permettent l'obtention de spectres de films sub-monomoléculaires possédant d'excellents rapports signal sur bruit en moins de dix minutes. Ces progrès sont essentiellement fondés sur les propriétés de réflexion de la lumière à incidence rasante^{69,70} et les techniques de modulation de signal⁷¹⁻⁷³ réunies⁷⁴.

Ces façons de faire optiques ne sont pas les seules dédiées à l'étude des vibrations moléculaires. Il existe une grande variété de méthodologies. Les plus connues sont SARI (IRAS)⁷⁵, SCAI (AIS), SCÉI (EELS), SCNI (NIS), SRIFI (SERS) et bien sûr la SETI (IETS). Notre attention s'est tournée vers cette dernière. Un bref historique de la découverte de l'effet tunnel inélastique aidera à mieux saisir notre intérêt envers la SETI.

1.2.2.1 Historique

Au début des années soixante, la physique des états condensés, dite alors de l'état solide, était en plein essor. Dès l'apparition de la jonction «pn», la communauté scientifique a manifesté un vif intérêt envers les mécanismes de transport électronique dans les matériaux inorganiques en phase solide, en particulier les semiconducteurs. Ce n'est que plus tard que les matériaux organiques ont reçu une attention plus systématique. Comme de nos jours, la recherche fondamentale de cette époque était motivée par l'éventualité de créer, au gré de l'imagination, toutes sortes de dispositifs aux propriétés nouvelles. Contrairement aux systèmes à vide, comme les lampes diodes, triodes, pentodes *et cetera*, il apparaissait simple et commode de contrôler d'une manière plus cohérente le mouvement collectif des électrons dans les phases solides. Les progrès technologiques réalisés depuis ce temps montrent bien que la vision futuriste du moment était, pour une fois, relativement juste.

Comme une multitude de découvertes, l'effet tunnel inélastique fut découvert par hasard; en cherchant autre chose. C'est en 1966, dans les laboratoires de Ford Motor Company et dans l'ambiance de recherche en physique de l'état solide, que se manifesta pour la première fois de façon évidente la composante *inélastique* de l'effet tunnel⁷⁶. Cette découverte est le fruit de travaux menés par R. C. Jacklevic et J. Lambe sur les mécanismes de conduction électronique dans les oxydes isolants minces entre électrodes métalliques.

De telles structures sont connues sous le nom de jonctions MIM. En terme énergétique, l'isolant représente une barrière de potentiel. En appliquant un champ électrique sur une couche oxyde suffisamment isolante (caractérisé par une barrière de potentiel de l'ordre de l'électron-volt), lorsque son épaisseur est suffisamment mince (typiquement, moins de

4 nm) l'effet tunnel (direct) peut être le mécanisme de conduction électronique dominant. On parle alors d'une jonction à effet tunnel. Or, environ cinq ans auparavant, l'effet tunnel *élastique* avait déjà été reconnu dans de telles structures par J. C. Fisher et I. Giaever⁷⁷. Incidemment, l'ensemble des travaux de Giaever sur ce sujet lui a valu le prix Nobel de physique de 1974. Esaki (1974), Josephson (1974) et plus récemment Binnig et Rohrer (1986), ainsi que Marcus (1992) ont aussi mérité un prix Nobel pour leur contribution à une meilleure compréhension de l'effet tunnel.

Les jonctions à effet tunnel ne se limitent pas aux structures MIM. Il y a aussi les structures MIS comme les diodes Schottky, ou encore les structures SIS comme les diodes Zener.

Comme plusieurs chercheurs des années soixante, Jacklevic et Lambe s'intéressaient à tout ce qui pouvait influencer le comportement des électrons dans les phases solides; c'est-à-dire les photons et les excitons dans les phénomènes photoélectriques, les phonons dans les phénomènes liés à la supraconductivité *et cetera*. Naturellement, pour déceler les changements de conductance révélateurs de couplages électroniques, les chercheurs ont été amenés à mesurer les caractéristiques courant-tension, ou courbes *I-V*, d'un très grand nombre de matériaux organisés en structures toutes aussi variées les unes que les autres.

Afin d'observer jusqu'aux plus faibles changements de conductance, les chercheurs ont adopté la méthode de dérivation de courbes⁷⁸. Nous le verrons plus bas, en faisant paraître les faibles mais brusques changements de conductance des courbes *I-V* comme des pics hauts et étroits sur sa seconde dérivée, la technique de dérivation représente une façon particulièrement sensible de révéler les moindres changements de conductance. C'est ainsi que, par exemple, la seconde dérivée des courbes *I-V* fut fréquemment utilisée pour la caractérisation du spectre énergétique des phonons au sein des jonctions MIM.

En procédant de cette façon, Jacklevic et Lambe observèrent de manière reproductible des bandes étroites situées à des énergies telles qu'on peut difficilement les attribuer à un quelconque spectre de phonons. Correctement, ces chercheurs attribuèrent ces bandes à l'excitation de modes vibratoires, par des électrons subissant l'effet tunnel. Ces modes furent attribués à des huiles lourdes involontairement insérées entre les électrodes métalliques par les unités de pompes des systèmes à vide employés pour la fabrication des jonctions MIM. Un autre type de mécanisme d'interaction électronique venait d'être découvert: l'effet tunnel inélastique.

Moins de quatre mois après la publication de cette observation, une première justification théorique paraissait⁷⁹. Les expériences qui suivirent dans des laboratoires du monde entier, en particulier la deutération, ont confirmé la validité de l'essentiel du modèle. Nous le comprendrons mieux au chapitre suivant, l'idée fondamentale est la suivante. *En abaissant l'énergie totale des électrons, l'effet tunnel inélastique rend accessible des états quantiques existant du côté opposé de la barrière de potentiel et inaccessibles aux électrons subissant l'effet tunnel élastique à partir du même état initial. L'effet tunnel inélastique crée de nouveaux "canaux" de transitions entre états.* Ces états nouvellement accessibles s'ajoutent à ceux déjà accessibles par effet tunnel élastique, d'où l'apparition de nouveaux canaux de conduction électronique. Lorsque l'énergie acquise par les électrons tunnels dans le champ électrique accélérateur est supérieure ou égale à la valeur du

quantum d'énergie nécessaire à l'induction d'une transition quantique chez un centre de diffusion inélastique intégré à la barrière de la jonction MIM, il y a une probabilité non nulle pour que celle-ci soit transférée de l'électron vers le centre de diffusion.

En résumé, c'est le flux électronique traversant la jonction tunnel qui véhicule l'information sur le centre de diffusion inélastique. C'est donc en effectuant des mesures sur la caractéristique I - V des jonctions tunnels qu'on obtiendra des informations sur le spécimen.

Ouvrons une parenthèse pour signaler que même de nos jours, le travail théorique à propos de l'effet tunnel inélastique n'est toujours pas achevé. Cependant, l'idée fondamentale exposée ci-dessus n'est absolument pas remise en question. C'est plutôt la modélisation du champ de force perturbateur qui est source de préoccupations. L'apparition du microscope à effet tunnel en 1981 a considérablement drainé l'attention des chercheurs qui oeuvraient en SETI. Un certain ralentissement est apparu dans l'évolution théorique de la SETI. Toutefois, la théorie SETI sentira certainement des effets bénéfiques de cette nouvelle orientation des chercheurs. Actuellement, les contributions directement issues de la recherche en SETI et dirigées vers une meilleure compréhension de l'ETI en général sont toujours présentes mais moins fréquentes.

La durée de l'effet tunnel constitue présentement un sujet qui suscite un grand intérêt. Par exemple, et c'est ce qui rend ce sujet intéressant, nous sommes toujours à la recherche d'une définition convenable pour caractériser cette durée!⁸⁰ Au moins six définitions sérieuses ont été proposées dont une suppose que le temps peut être considéré comme une quantité complexe! Au moment d'écrire ces lignes, certains chercheurs mesurent le temps de traversée d'une barrière à effet tunnel photonique (miroir multicouche). Leurs résultats indiquent que, bien que ces processus soient très peu probable, les photons semblent traverser les barrières tunnels dans un délai moindre que lorsqu'ils traversent le vide!^{81,82} Des expériences sont actuellement en cours pour s'affranchir de l'utilisation de miroirs multicouches.

1.2.2.2 Principe

Lorsque la tension appliquée fournit aux électrons tunnels tout juste l'énergie nécessaire à l'induction d'une transition quantique, on parle de tension critique, V_c . Les électrons de conduction inélastique apparaissent alors et s'ajoutent au courant tunnel élastique déjà présent entre les électrodes. Macroscopiquement, le processus inélastique de l'effet tunnel se manifeste par un prompt changement de conductance de la jonction autour de V_c . La figure 1.6 illustre ces propos.

Malheureusement, en général, la contribution du courant inélastique au courant tunnel total est inférieure à 1%. Les tensions critiques sont donc difficilement identifiables directement sur les courbes courant-tension (I - V). Or, nous l'avons déjà dit, la différentiation de courbe est un moyen sensible pour la mesure de faibles changements de pente. Parce qu'elle révèle clairement les tensions critiques par des pics, la seconde dérivée est d'un intérêt capital en SETI. La figure 1.7 montre comment un changement de pente infime, mais brusque, d'une relation autrement linéaire, fait apparaître un pic étroit localisé à V_c ; l'endroit où se produit le changement de pente.

De plus, puisque souvent le courant tunnel élastique est quasiment linéaire en fonction de la tension appliquée, la contribution élastique, sans intérêt à la SETI, est fortement atténuée par la différentiation.

Comme les molécules possèdent plusieurs modes vibratoires, chacune sera caractérisée par une suite discrète de tensions critiques. Par l'insertion délibérée de molécules au sein d'une jonction à effet tunnel, l'ETI devient spectroscopie. À chaque tension, V , correspond une fréquence de vibration, f , selon l'équation qui suit.

$$f = \frac{e}{h} V \quad 1.2$$

On en tire que 1 meV correspond à $8,066 \text{ cm}^{-1}$.

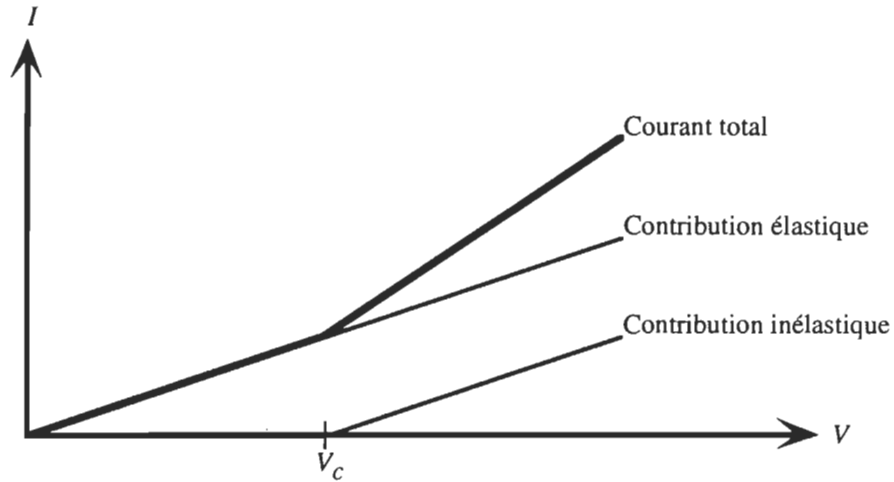


Figure 1.6 Contributions élastique et inélastique du courant tunnel total

La position des tensions critiques révèle le spectre vibratoire de l'échantillon. Le profil des bandes est aussi source d'information. Cependant, la théorie actuelle est insuffisamment développée pour être source d'information fiable.

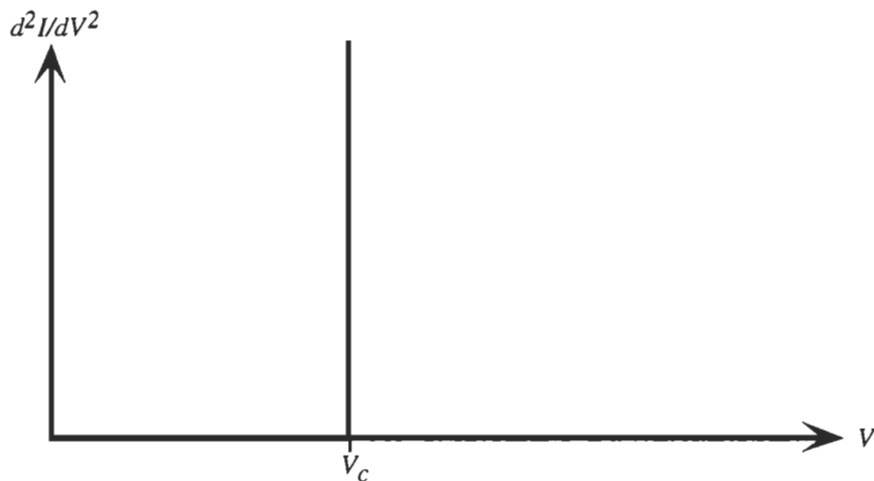


Figure 1.7 Deuxième dérivée d'une courbe I-V idéale ne comportant qu'une seule tension critique

1.2.2.3 Exemple type

À titre d'exemple, nous présentons le spectre de la première molécule en voie de devenir un standard pour la SETI: l'acide benzoïque. Dès qu'un nouveau spectromètre est décrit par la littérature, il est d'usage de présenter ce spectre. Celui de la figure 1.8 fut obtenu avec les équipements conçus et réalisés par l'auteur, pour les besoins de cette thèse. Sa description est donnée en détail au chapitre 3.

Nous avons ici une illustration de la grande sensibilité de la SETI. En effet, environ 0,3 ng, c'est-à-dire une couche monomoléculaire de $1,5 \times 10^{12}$ molécules sur une surface de 0,137 mm², produit ce spectre. En pratique, 2,5 µl d'une solution à 10^{-2} M (≈ 1 mg/ml) sont déposés sur une électrode d'aluminium. L'excédent de solution est chassé à la tournette pendant 30 s à 7000 RPM. Après un séjour sous vide de l'ordre de l'heure, aucune trace de l'échantillon reste visible sur le substrat. Ainsi, seuls les sites d'adsorption restent occupés, formant par conséquent une couche monomoléculaire. Certains auteurs⁸³ avancent même que la sensibilité de la SETI serait aux environs de 2×10^{10} molécules.

Le tableau 1.1 montre l'attribution que nous proposons pour le spectre de l'acide benzoïque. On remarque que la plupart des modes normaux, identifiés par la nomenclature de Wilson, y sont présents (le lecteur peu familier avec les modes de Wilson est référé à l'annexe I). Nous en concluons que le passage du benzène à l'acide benzoïque (benzène monosubstitué) et au benzoate adsorbé ne perturbe pas les modes normaux de façon considérable. Le cycle aromatique domine toujours le champ de force de la molécule monosubstituée.

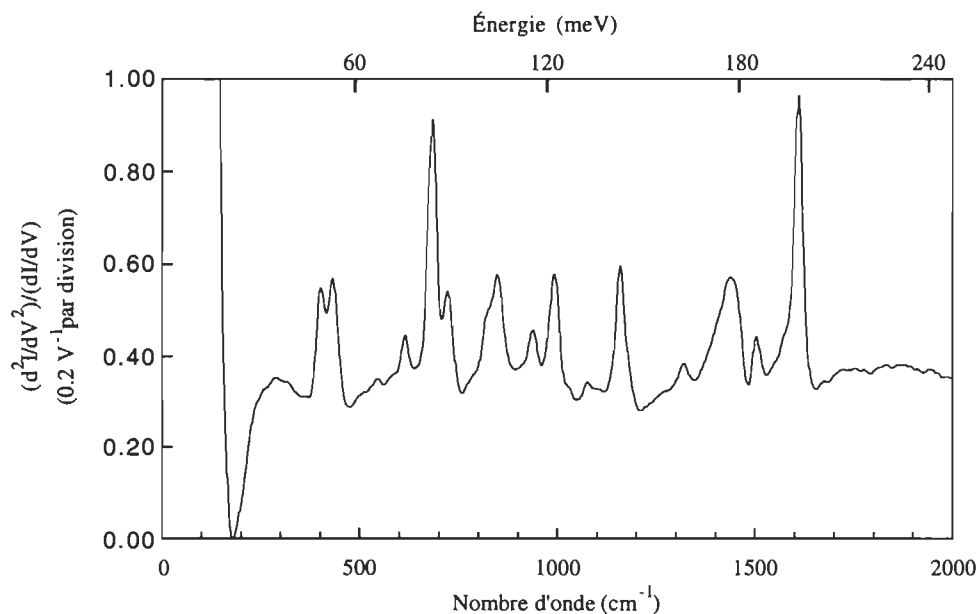


Figure 1.8 Spectre vibratoire SETI de l'acide benzoïque

Finalement, au chapitre suivant nous présentons la règle de sélection orientationnelle, intrinsèque à la SETI. Cette règle lie l'intensité des bandes spectrales à l'orientation des molécules. Elle stipule que les modes vibratoires qui supposent une variation du moment dipolaire orthogonal au plan des électrodes, produisent des bandes spectrales plus intenses que les modes associés à une variation parallèle du moment dipolaire.

À partir de cette règle, il est intéressant de constater avec quelle facilité on détermine l'orientation de l'acide benzoïque par rapport au plan des électrodes. La bande spectrale caractéristique de la double liaison C=O du groupement acide (-COOH), au voisinage de 1700 cm^{-1} , n'apparaît pas. Comme le montre la figure 1.9, le mode d'étirement symétrique de la fonction acide, à 1437 cm^{-1} , engendre une variation perpendiculaire du moment dipolaire. Tandis que le mode antisymétrique, à 1575 cm^{-1} , génère une variation parallèle. Or, à l'aide d'investigations spectrales complémentaires, on peut montrer que l'épaule de l'importante bande à 1600 cm^{-1} est le mode antisymétrique. On en déduit que le groupe COO^- est ancré sur la surface de l'isolant de telle sorte que les deux atomes d'oxygène sont à égale distance de cette surface. Une analyse quantitative de l'intensité de ces bandes permettrait une évaluation de l'angle d'inclinaison de ce groupe.

En accord avec la règle de sélection orientationnelle, la bande spectrale associée au mode symétrique $\nu_s \text{ COO}^-$ est intense, tandis que celle associée au mode antisymétrique $\nu_a \text{ COO}^-$ n'est représentée que par un épaulement bas.

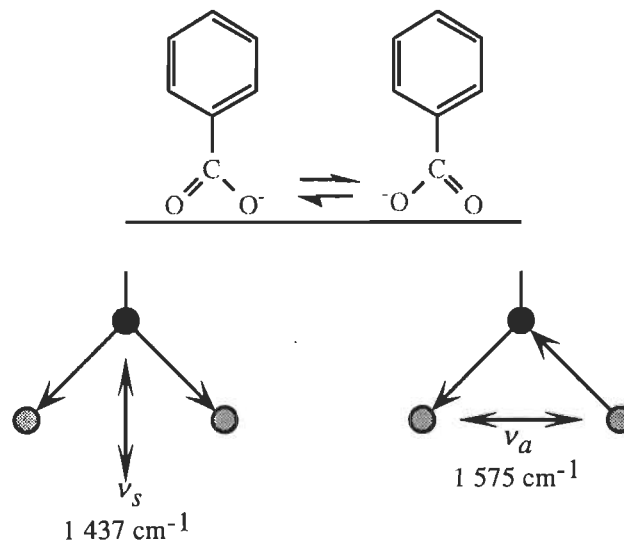


Figure 1.9 Benzoate adsorbé et modes vibratoires normaux de la fonction acide ionisée

Tableau 1.1 Attribution proposée pour les modes vibratoires de l'acide benzoïque

Position mesurée (cm ⁻¹)		Attribution (Nomenclature de Wilson)	Position usuelle ⁸⁴ (cm ⁻¹)
299	t p i	9b	200 - 410
402	i	16a	390 - 420
431	i	6a	300 - 530
544	t p i	16b	430 - 560
614	m	6b	605 - 630
683	t i	4	680 - 700
721	i	11	720 - 760
784	é b	1	620 - 830
822	é h	10a	810 - 850
847	i		
937	m	17a 17b	17a: 940 - 980 17b: 919 - 940
990	i	5 12	5: 970 - 1 000 12: 990 - 1 010
1 029	t f	18a	1 018 - 1 030
1 075	f	18b	1 065 - 1 082
1 159	i	13 15	13: 1 100 - 1 280 15: 1 150 - 1 160
1 179	é b	9a 13	1 170 - 1 181 1 100 - 1 280
1 319	f	3 14	1 270 - 1 331 1 300 - 1 350
1 389	é m	Harmonique de 694 cm ⁻¹ ?	
1 437	i	v _s COO ⁻	1 400 - 1 450
1 454	é h	19b	1 440 - 1 470
1 504	m	19a	1 470 - 1 515
1 550	é b	Bande de combinaison ?	
1 575	é b	v _a COO ⁻	1 550 - 1 610 8b: 1 562 - 1 597
1 609	t i	8a	8a: 1 576 - 1 614

Légende: b: bas, é: épaulement, f: faible, h: haut, i: intense, m: moyen, p: peu, t: très

1.2.2.4 Bilan des avantages et inconvénients

Nous terminons ce survol général de la SETI par un bilan des avantages et inconvénients de cette méthodologie. Ce bilan est tel que nous croyons au potentiel de cette méthodologie en biophysique.

Comme la SETI n'est pas seule à utiliser les électrons pour scruter les modes vibratoires, au tableau 1.2 nous présentons une comparaison de diverses spectroscopies vibratoires. Ce tableau est adapté de ceux présentés par Ewert⁸⁵ et Gadzuk⁸⁶. À cause de leur gamme spectrale qui n'englobe pas l'ensemble de tous les modes vibratoires et du nombre limité d'adsorbats, nous ne présentons pas SCAI et SCNI. Pour plus de détails, le lecteur est référé à Gadzuk.

En résumé, à la différence des spectroscopies optiques et de façon analogue aux autres spectroscopies électroniques, pour sonder les molécules, la spectroscopie par effet tunnel inélastique remplace les photons par des électrons. En ne doublant pas les autres spectroscopies, elle a un caractère complémentaire unique. Nous croyons que dans le cadre des investigations décrites dans les sections précédentes, la SETI peut être utilisée à profit.

Tableau 1.2 *Comparaison de diverses spectroscopies vibratoires*

Paramètres	SETI	SARI	SCEI	SRIFI
Théorie actuelle	Potentiel coulombien	Onde ÉM	Potentiel coulombien	Effet Raman Intensifié
Gamme spectrale (cm ⁻¹)	0 - 20 000	1500 - 4000	240 - 5000	10 - 4000
Résolution (cm ⁻¹)	5 - 20	1 - 5	30 - 80	1 - 10
Sensibilité (monocouche)	< 10 ⁻²	1	< 10 ⁻²	< 10 ⁻¹
Substrat	Métaux et semi-conducteurs oxydés	Cristaux, métaux et métaux oxydés	Métaux, semi-conducteurs et isolants	Métaux bons conducteurs (Ag, Cu et Au) rugueux
Aire de l'échantillon (mm ²)	0,1	10	5	0,1
Possibilité de traitement de surface	non	oui	oui	oui

1.2.2.4.1 Avantages

1 Extrême sensibilité

En terme de quantité de matériel requis, au moins un million de fois plus grande que la spectroscopie infrarouge conventionnelle.

2 Règle de sélection orientationnelle

Cette règle est *intrinsèque* à la SETI. Elle révèle automatiquement des informations sur l'orientation des molécules relativement aux surfaces des électrodes.

3 *Possibilité d'observer les modes vibratoires infrarouge et Raman sur le même spectre*

En ce sens, on dit parfois qu'il n'y a pas de règles de sélection.

4 *Gamme spectrale très large*

Jusqu'au visible (de 0 à 20 000 cm^{-1}). Non seulement on peut étudier les modes vibratoires des molécules mais aussi les transitions électroniques à basse énergie.

5 *Possibilité d'observer des modes optiques interdits en infrarouge, Raman et spectroscopie visible*

Cette possibilité est vérifiée expérimentalement⁸⁷.

6 *Connaissance précise du profil de bande instrumentale*

Ceci est un atout majeur lorsqu'on s'intéresse à la déconvolution spectrale.

7 *C'est une méthode qui ne dégrade pas l'échantillon*

Certaines spectroscopies utilisant de puissants lasers ou des électrons balistiques peuvent dégrader l'échantillon à l'étude.

8 *C'est une technique non photonique*

Le faisceau sonde ne risque pas de perturber le système à l'étude comme la spectroscopie Raman de résonance peut le faire par exemple, en générant des états excités virtuels à proximité d'états stationnaires (probabilité d'absorption des photons incidents accrue).

1.2.2.4.2 Inconvénients

1 *Système à vide poussé*

La préparation des jonctions MIM requiert au moins un système à vide poussé muni d'un système de vaporisation. Ce type de système ne se trouve pas dans tous les laboratoires.

2 *Température cryogénique*

Il est nécessaire de refroidir les échantillons à une température aussi basse que possible. On doit donc disposer de facilités cryogéniques pour pratiquer la SETI. Néanmoins, les basses températures ont l'avantage de figer l'évolution du système d'intérêt. Les mesures peuvent donc s'étendre sur une longue durée.

3 *Environnement artificiel sans écoulement*

Contrairement à d'autres spectroscopies vibratoires, en SETI il est impossible d'observer *in situ* l'effet d'un composé sur les molécules d'intérêt.

4 *Résolution inférieure à la spectroscopie infrarouge conventionnelle*

Typiquement, en SETI la résolution est de 5 à 20 cm^{-1} . Toutefois, aux prix d'efforts expérimentaux fonction de la résolution souhaitée, il est possible d'accroître cette résolution (record actuel 0,25 cm^{-1}). Cet inconvénient est néanmoins partiellement compensé par la connaissance précise du profil de bande instrumental.

5 *Épaisseur de la barrière de potentiel*

La sensibilité de l'effet tunnel à l'égard de l'épaisseur de la barrière de potentiel est l'inconvénient majeur. Si l'étendue de la barrière devient trop grande, l'importance de l'effet tunnel par rapport aux autres mécanismes de conduction possibles diminue à un point tel qu'il devient impossible d'obtenir un spectre. Typiquement, le courant tunnel diminue d'un ordre de grandeur lorsque la barrière s'accroît d'un ou deux ångström. Cette sensibilité, qui fait la force du microscope à effet tunnel, fait aussi la faiblesse de la SETI. Dans la littérature, il n'y a pas de consensus sur l'épaisseur maximale possible. Les "optimistes" croient qu'elle se situe aux environs de 15 nm tandis que les "pessimistes" croient plutôt à 5 nm. Les résultats de la présente thèse suggèrent que ce sont les pessimistes qui sont plus près de la vérité.

1.3 ÉPILOGUE

Avec ce premier chapitre, nous espérons avoir convaincu le lecteur que l'effet tunnel inélastique possède les qualités requises en vue d'engendrer un outil d'investigation spectroscopique adéquat. À notre avis, adjoindre les méthodologies des couches monomoléculaires à l'ETI présente un potentiel manifeste à la compréhension de certains aspects de la photosynthèse; en particulier les processus primaires.

Toutefois, pour que l'effet tunnel puisse devenir spectroscopie, on comprend que la prépondérance de l'effet tunnel électronique vis-à-vis les autres mécanismes de conduction au sein des jonctions tunnels est une condition *sine qua non*. La manifestation d'un seul mécanisme autre que l'effet tunnel électronique risque d'entacher le courant véhiculant l'information désirée pour ainsi détériorer la qualité des spectres. Comme nous venons de le voir, ceci nécessite en particulier que la barrière de potentiel soit suffisamment mince. De plus, les matériaux constitutifs de la barrière énergétique doivent être suffisamment isolants à l'égard des divers mécanismes de conduction électronique. Justement, à propos de la conduction électronique, une abondante littérature laisse croire que l'effet tunnel élastique se manifeste dans les films monomoléculaires⁸⁸⁻¹¹⁸. De plus, l'effet tunnel inélastique a aussi été rapporté mais il paraît plus difficile à mettre en évidence. Sur ce dernier point, la littérature à ce sujet est beaucoup moins abondante¹¹⁹⁻¹²³.

Une multitude de mécanismes de conduction électronique ont déjà été identifiés tant dans les matériaux organiques qu'inorganiques, amorphes, cristallins ou encore organisés en couches mono- et multimoléculaires¹²⁴⁻¹³³. On pense que certains de ces mécanismes, bien caractérisés dans les matériaux inorganiques, peuvent aussi surgir dans les matériaux organiques. En particulier, on pense à des mécanismes comme l'effet Schottky (spécialement dans les jonctions MIS) ou encore l'effet Poole-Frenkel, l'injection de charges spatiales, la conduction par sauts multiples *et cetera* (le lecteur peu familier avec ces mécanismes de conduction trouvera en trouvera un bref résumé à l'annexe II). De plus, les mécanismes de conduction électronique, et particulièrement ceux apparaissant dans les matériaux organiques, ne sont probablement pas tous identifiés. De nouvelles observations et théories voient le jour continuellement.

Ces constatations sur les mécanismes qui font compétition à l'effet tunnel nous incitent à mieux caractériser l'importance de l'effet tunnel électronique dans les matériaux organiques disposés en couche monomoléculaire. Dans le cadre de la présente thèse, nous ne sommes pas intéressés par chacun des mécanismes de conduction électronique. Nous sommes plutôt attentifs aux conditions qui favorisent ou limitent la manifestation de l'effet tunnel. Une partie considérable de cette thèse est dédiée à cet aspect.

Lorsqu'on s'intéresse aux processus primaires de la photosynthèse et en particulier aux mécanismes de la séparation de charges on est, là aussi, naturellement conduits à s'intéresser à l'ensemble des mécanismes de transport électronique dans les matériaux organiques. *A priori*, que ces matériaux soient plus ou moins organisés ou qu'il s'agisse de systèmes biologiques complexes, ces mécanismes peuvent jouer un rôle important dans les processus de transfert de charges. À ce propos, parmi la multitude de mécanismes de conduction électronique déjà identifiés, le rôle du transfert de charges par effet tunnel

dans certains systèmes biologiques a reçu l'attention de plusieurs chercheurs. D'ailleurs, il semble établi avec assez de certitude que la séparation de charges soit le résultat d'un mécanisme fondé sur l'effet tunnel¹³⁴⁻¹³⁸. Qui plus est, il apparaît que la quasitotalité des processus du transfert électronique au sein des complexes protéiques prend place *via* l'effet tunnel¹³⁹⁻¹⁴¹. Aussi, a-t-on pu établir des algorithmes permettant de déterminer les chemins empruntés par les électrons tunnels au sein des polypeptides^{142,143}. Étant reconnue pour la première fois dans les centres réactionnels, la séparation de charges de la photosynthèse serait actuellement l'exemple le plus éloquent du rôle de l'effet tunnel dans les systèmes biologiques.

Il apparaît qu'une meilleure caractérisation de la portée des électrons tunnels (c'est-à-dire la distance maximale entre les états initial et final à partir de laquelle l'effet tunnel cesse d'être un mécanisme de transfert de charges notable) dans les structures organiques comme des membranes lipidiques pourrait aider à mieux cerner l'importance relative de l'effet tunnel dans d'autres environnements biologiques. Cette connaissance pourrait avoir des implications générales sur toute la biophysique.

1.3.1 *Présage ou science fiction?*

Cette quête incessante d'une compréhension des phénomènes de conduction et de transfert de charges électroniques dans les matériaux organiques, alliée à leur contrôle croissant, permet d'envisager des retombées technologiques importantes dans le domaine de l'électronique au cours des prochaines décennies¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Par exemple, la conception de "fils" moléculaires laisse présager la réalisation de circuits «nanoélectroniques» aux dimensions extrêmement réduites dont les composants seraient aussi unimoléculaires. Dans un avenir plus ou moins lointain la technologie sera dans un état d'avancement tel que les ingénieurs utiliseront des mots comme «diode moléculaire» ou «biochips». *Via* la synthèse chimique, à cause de la flexibilité qu'elle autorise pour ajuster les propriétés des matériaux au niveau moléculaire, il sera possible de synthétiser de nombreuses molécules en vue d'applications technologiques aussi variées les unes que les autres. L'avalanche de dispositifs à semiconducteurs issue de la recherche en physique de l'état solide des années soixante se produira-t-elle à nouveau en tant que conséquence de la recherche fondamentale actuelle?

Ces réflexions excitent l'imagination et font espérer des dispositifs qui pourraient, par exemple, fonctionner sur les mêmes principes physiques que les centres réactionnels. Leur rendement de conversion énergétique élevé pourrait être utilisé à profit dans les installations photovoltaïques. Qui sait, peut-être qu'un jour cette ressemblance avec les systèmes naturels sera telle qu'il sera possible de compétitionner avec la photosynthèse naturelle. On peut pousser la rêverie davantage et s'illusionner à imaginer qu'on pourra résoudre le problème de l'alimentation dans les contrées désertiques.

Avec les progrès rapides de l'optique intégrée, en terme technologique, l'électronique et l'optique deviennent de plus en plus indissociables. Des opportunités technologiques inédites se présentent à nous. Dans cet esprit, beaucoup de travaux sont orientés vers la conception de «l'ordinateur tout optique». Ultimement, la simulation des systèmes biologiques évoquée plus haut pourra s'étendre aux structures aussi complexes que l'être

humain. Adjointe aux progrès de l'intelligence artificielle, l'optoélectronique atteindra un degré de miniaturisation tel qu'il sera éventuellement possible de réaliser des systèmes experts d'une complexité inouïe ayant des dimensions métriques. Selon ces visions futuristes, peut-être qu'à l'instar de Dieu, l'humain fera le robot à son image: l'humain bio-nique!

Est-ce que tout cela relève vraiment de la pure fantaisie? Dans ce que nous venons de dire, quelle est la part de fiction?

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 1

- 1 F. M. Harold, *The vital force: A Study of Bioenergetics*, W. H. Freeman, New York (1986)
- 2 L. Stryer, *Biochemistry*, W. H. Freeman, New York (1988)
- 3 Antérieurement, dite «phase lumineuse»
- 4 Antérieurement, dite «phase sombre»
- 5 J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **318**, 618 (1985)
- 6 J. Deisenhofer, H. Michel, dans *Chlorophylls*, CRC Press, (Éd.: H. Scheer), Boca Raton (1991)
- 7 Q. Zhou, B. Roberts, M. Lutz, *Progress in Photosynthesis Research* **1**, 395 (1987)
- 8 D. F. Bocian, N. J. Boldt, B. W. Chadwick, H. A. Frank, *FEBS Lett.* **214**, 92 (1987)
- 9 E. Nbedryk, W. Mäntele, B. A. Tavitian, J. Breton, *Photochem. Photobiol.* **43**, 461 (1986)
- 10 J.J. Katz, R. C. Dougherty, L. J. Boucher, dans *The Chlorophylls*, Academic Press, (Éd.: L. P. Vernon, G. R. Seely), New York (1966)
- 11 K. Ballschmiter, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2661 (1969)
- 12 M. Lutz, *C. R. Acad. Sci. Paris* **275B**, 497 (1972)
- 13 M. Lutz, *J. Raman. Spectros.* **2**, 497 (1974)
- 14 T. M. Cotton, P. A. Loach, J. J. Katz, K. Ballschmiter, *Photochem. Photobiol.* **27**, 735 (1978)
- 15 M. Fujiwara, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **90**, 250 (1986)
- 16 G. Sherman, S. F. Wang, *Nature* **212**, 588 (1966)
- 17 G. Sherman, S. F. Wang, *Photochem. Photobiol.* **6**, 239 (1967)
- 18 K. Ballschmiter, J. J. Katz, *Biochim. Biophys. Acta.* **256**, 307 (1972)
- 19 M. Lutz, *Biochim. Biophys. Acta* **460**, 408 (1977)
- 20 C. Chapados, dans *Progress in photosynthesis Research: Proceedings of the VIIth International Congress on Photosynthesis*, Martinus Nijhoff Publishers, (Éd.: J. Biggins), Dordrecht (1987)

- 21 D. L. Thibodeau, J. A. Koningstein, L. V. Haley, *Chem. Phys.* **138**, 265 (1989)
- 22 N. J. Boldt, R. J. Donohoe, R. R. Bridge, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2284 (1987)
- 23 H. N. Fonda, W. A. Oertling, A. Salehi, C. K. Chang, G. T. Babcock, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9497 (1990)
- 24 R. M. Leblanc, C. Chapados, *Biophys. Chem.* **6**, 77 (1977)
- 25 C. Chapados, R. M. Leblanc, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 180 (1977)
- 26 J. Aghion, R. M. Leblanc, *J. Membrane Biol.* **42**, 189 (1978)
- 27 C. Chapados, D. Germain, R. M. Leblanc, *Biophys. Chem.* **12**, 189 (1980)
- 28 C. Chapados, R. M. Leblanc, *Biophys. Chem.* **17**, 211 (1983)
- 29 C. Chapados, *Biophys. Chem.* **21**, 227 (1985)
- 30 J. A. Bardwell, M. J. Dignam, *J. Colloid Interf. Sci.* **116**, 1 (1987)
- 31 C. E. Jones, R. A. Mackay, *J. Phys. Chem.* **82**, 63 (1978)
- 32 H. Dijkmans, R. M. Leblanc, F. Cogniaux, J. Aghion, *Photochem. Photobiol.* **29**, 367 (1979)
- 33 D. Frackowiak, D. Dauman, H. Manikowski, T. Maretynski, *Biophys. Chem.* **6**, 369 (1977)
- 34 D. M. Tiede, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 357 (1985)
- 35 B. A. Tavitian, E. Nabedryk, W. Mäntele, J. Breton, *FEBS Lett.* **201**, 151 (1986)
- 36 K. Gerwert, B. Hess, H. Michel, S. Buchanan, *FEBS Lett.* **232**, 3003 (1988)
- 37 M. Lutz, W. Mäntele, dans *Chlorophylls*, CRC Press, (Éd.: H. Scheer), Boca Raton (1991)
- 38 C. Chapados, S. Lemieux, R. Carpentier, *Biophys. Chem.* **39**, 225 (1991)
- 39 G. L. Gaines Jr, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, John Wiley & Sons, New York (1966)
- 40 G. Roberts (Éd.), *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990)
- 41 A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York (1991)

- 42 M. C. Petty, *Thin Solid Films* **210/211**, 417 (1992)
- 43 G. P. L. Dutton, *Biochim. Biophys. Acta.* **1057**, 239 (1991)
- 44 D. M. Tiede, P. Mueller, P. L. Dutton, *Biochim. Biophys. Acta* **681**, 191 (1982)
- 45 Z. D. Popovic, G. J. Kovacs, P. S. Vincett, G. Alegria, P. L. Dutton, *Biochim. Biophys. Acta* **851**, 38 (1986)
- 46 Z. D. Popovic, G. J. Kovacs, P. S. Vincett, P. L. Dutton, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 405 (1985)
- 47 S. Yu. Zaitsev, N. A. Kalabina, V. P. Zubov, E. P. Lukashev, A. A. Kononenko, R. A. Uphaus, *Thin Solid Films* **210/211**, 723 (1992)
- 48 Y. Yasuda, Y. Hirata, H. Sugino, M. Kumei, M. Hara, J. Miyake, M. Fujihira, *Thin Solid Films* **210/211**, 733 (1992)
- 49 E. Burstein, S. Lundqvist (Éd.) *Tunneling Phenomena in Solids*, Plenum Press, New York (1969)
- 50 J. Klein, A. Léger, M. Belin, D. Défourneau, M. J. L. Sangster, *Phys. Rev B* **7**, 2336 (1973)
- 51 E. L. Wolf, *Solid State Physics* **30**, 1 (1975)
- 52 R. G. Keil, T. P. Graham and K. P. Roenker, *Appl. Spectrosc.* **30**, 1 (1976)
- 53 T. Wolfram (Éd.) *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1977)
- 54 P. K. Hansma, *Phys. Rep. C* **30**, 145 (1977)
- 55 A. Yelon, *Solid State Sci.* **4**, 61 (1978)
- 56 E. L. Wolf, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1439 (1978)
- 57 W. H. Weinberg, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 115 (1978)
- 58 J. Kirtley, dans *ACS Symposium Series, No 137, Vibrational Spectroscopies for Adsorbed Species*, (Éd.: A. T. Bell, M. L. Hair), American Chemical Society, (1980)
- 59 D. G. Walmsley, *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates*, Springer-Verlag (Éd.: R. F. Willis), Berlin (1980)
- 60 S. Ewert, *Appl. Phys. A* **26**, 63 (1981)
- 61 P. K. Hansma (Éd.), *Tunneling Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1982)

- 62 M. C. Payne, J. C. Inkson, *J. Phys. C* **16**, 4259 (1983)
- 63 S. Ewert, *Festkörperprobleme XXIV*, 73 (1984)
- 64 E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*, Oxford University Press, New York (1985)
- 65 P. K. Hansma, dans *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, Plenum Publishing Corporation (Éd.: J. T. Yates Jr, T. E. Madey), New York (1987)
- 66 N. M. D. Brown, dans *Spectroscopy of Surfaces*, John Wiley & Sons (Éd.: R. J. H. Clark, R. E. Hester), New York (1988)
- 67 B. J. Nelissen, H. van Kempen, *J. Molec. Struc.* **173**, 141 (1988)
- 68 T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlet, *Appl. Spectros.* **45**, 380 (1991)
- 69 S. A. Francis, A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.* **49**, 131 (1959)
- 70 R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966)
- 71 L. A. Nafie, M. Diem, *Appl. Spectros.* **33**, 130 (1979)
- 72 L. A. Nafie, M. Diem, D. W. Vidrine, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 496 (1979)
- 73 A. E. Dowry, C. Marcott, *Appl. Spectros.* **36**, 414 (1982)
- 74 W. G. Golden, D. D. Saperstein, M. W. Severson, J. Overend, *J. Phys. Chem.* **88**, 574 (1984)
- 75 Le lecteur est référé au début de cette thèse pour la signification des abréviations.
- 76 R. C. Jacklevic, J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1139 (1966)
- 77 J. C. Fisher, I. Giaever, *J. Appl. Phys.* **32**, 172 (1961)
- 78 D. E. Thomas, *Rev. Sci. Instrum.* **34**, 920 (1963)
- 79 D. J. Scalapino, S. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 459 (1967)
- 80 V. S. Olkhovski, E. Recami, *Phys. Rep.* **214**, 339 (1992)
- 81 A. Steinberg, séminaire intitulé *One Photon Tunneling In One-dimentionnal Photonic Band Gap Materials* (sic), tenu au Centre National d'Études des Télécommunications (Bagneux, France) le 10 février 1993
- 82 R. Chiao, P. Kwiat, A. Steinberg, *Pour la Science Numéro 192*, 48, octobre (1993)

- 83 R. M. Kroeker, P. K. Hansma, *Surf. Sci.* **67**, 362 (1977)
- 84 G. Varsányi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York (1969)
- 85 S. Ewert, *Adv. Solid State Phys.* **24**, 73 (1984)
- 86 J. W. Gadzuk, dans *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, Plenum Publishing Corporation (Éd.: J. T. Yates Jr, T. E. Madey), New York (1987)
- 87 S. de Cheveigné, A. Léger, J. Klein, *Proc. 14th Intl. Conf. Low Temp. Phys.* **3**, 491 North-Holland, Otaniemi (Finlande), (1975)
- 88 J. L. Miles, H. O. McMahon, *J. Appl. Phys.* **32**, 1176 (1961)
- 89 R. M. Handy, L. C. Scala, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 109 (1966)
- 90 S. Horiuchi, J. Yamaguchi, K. Naito, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci.* **115**, 634 (1968)
- 91 W. H. Simpson, P. J. Reucroft, *Thin Solid Films* **6**, 1647 (1970)
- 92 B. Mann, H. Kuhn, L. v.(sic) Szentpály, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 82 (1971)
- 93 B. Mann, H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971)
- 94 A. Léger, J Klein, M. Belin, D. Défourneau, *Thin Solid Films* **8**, R51 (1971)
- 95 H. Kuhn, *Chem. Phys. Lipids.* **8**, 401 (1972)
- 96 K. H. Gundlach, J. Kadlec, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 293 (1974)
- 97 W. L. Procarione, J. W. Kauffman, *Chem. Phys. Lipids* **12**, 251 (1974)
- 98 M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 163 (1977)
- 99 E. E. Polymeropoulos, *J. Appl. Phys.* **48**, 2404 (1977)
- 100 E. E. Polymeropoulos, *Solid State Commun.* **28**, 883 (1978)
- 101 E. E. Polymeropoulos, D. Möbius, H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **68**, 3918 (1978)
- 102 E. E. Polymeropoulos, J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **69**, 1836 (1978)
- 103 N. Yamamoto, T. Ohnishi, M. Hatakeyama, H. Tsubomora, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 3462 (1978)
- 104 M. A. Careem, R. M. Hill, *Thin Solid Films* **51**, 363 (1978)

- 105 M. Sugi, S. Iizima, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 290 (1979)
- 106 H. Kuhn, *J. Photochem.* **10**, 111 (1979)
- 107 D. Möbius, *Acc. Chem. Res.* **14**, 63 (1981)
- 108 R. H. Tredgold, C. S. Winter, *J. Phys D: Appl. Phys.* **14**, L185 (1981)
- 109 G. L. Larkins jr., E. D. Thompson, E. Oritz, C. W. Burkhart, J. B. Lando, *Thin Solid Films* **99**, 277 (1983)
- 110 D. M. Taylor, M. G. B. Mahboudian-Jones, *Thin Solid Films* **99**, 149 (1983)
- 111 J. A. Barwell, J. R. Bolton, *Photochem. Photobiol.* **40**, 319 (1984)
- 112 V. R. Gakel, S. G. Yudin, V. S. Doroshenko, N. N. Davydova, A. A. Ovchinnikov (Éd.), *Elektron. Org. Mater.* Nauka, Moscou (1985)
- 113 J. Lipkowski, Cl. Buess-Herman, J. P. Lambert, L. Gierst, *J. Electroanal. Chem.* **202**, 169 (1986)
- 114 D. P. E. Smith, A. Bryant, C. F. Quate, J. P. Rabe, Ch. Gerber, J. D. Swalen, *Proc. Natl. Acad. Sci USA.* **84**, 969 (1987)
- 115 C. Okazaki, S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, L2031 (1989)
- 116 H. Fuchs, S. Akari, K. Dransfeld, *Z. Phys. B* **80**, 389 (1990)
- 117 K. J. Donovan, R. Paradiso, K. Scott, R. V. Sudiwala, E. G. Wilson, R. Bonnett, R. F. Wilkins, D. A. Batzel, T. R. Clark, M. E. Kenny, *Thin Solid Films* **210/211**, 253 (1992)
- 118 Y. H. Yeo, G. C. McGonigal, K. Yacoboski, C. X. Guo, D. J. Thomson, *J. Phys. Chem.* **90**, 6110 (1992)
- 119 T. M. Ginnai, D. P. Oxley, R. G. Pritchard, *Thin Solid Films* **68**, 241 (1980)
- 120 R. Burzynski, X. Huang, P. N. Prasad, *Polym. Repo.* **28**, 213 (1987)
- 121 A. D. Durandin, M. A. Rutkis, E. A. Silinsh, *J. Molec. Electron.* **7**, 179 (1991)
- 122 S. Kuniyoshi, C. Okazaki, K. Kudo, K. Tanaka, Résultats non publiés, correspondance personnelle
- 123 S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka, *Thin Solid Films* **210/211**, 531 (1992)
- 124 L. Y. Wei, B. Y. Woo, *Biophys. J.* **13**, 877 (1973)

- 125 V. K. Agarwal, *Electrocomp. Sci. Technol.* **2**, 1 (1975)
- 126 E. P. Honig, *Thin Solid Films* **33**, 231 (1976)
- 127 G. G. Roberts, P. S. Vincett, W. A. Barlow, *J. Phys. C* **11**, 2077 (1978)
- 128 P. S. Vincett, G. G. Roberts, *Thin Solid Films* **68**, 135 (1980)
- 129 A. Ruauadel-Teixier, M. Vandevyver, A. Barraud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120**, 319 (1985)
- 130 T. Hino, M. Kushida, *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, 2792 (1990)
- 131 T. Hino, *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, L361 (1991)
- 132 P. Delhaès, dans *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology*, Kluwer Academic Publishers (Éd.: K. Prassides), Dordrecht (1991)
- 133 M. Vandevyver, *Thin Solid Films* **210/211**, 240 (1992)
- 134 B. Chance, D. C. DeVault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schrieffer, N. Sutin (Éd.), *Tunneling in Biological Systems*, Academic Press, New York (1979)
- 135 D. DeVault, *Quantum-mechanical tunnelling in biological systems*, Cambridge University Press (deuxième édition), Cambridge (1984)
- 136 J. Jortner, B. Pullman (Éd.), *Tunneling: Proceedings of the Nineteenth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry Held in Jerusalem*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1986)
- 137 R. E. Blankenship, J. Amesz, D. Holten, J. Jortner, (Éd.), *Tunneling processes in photosynthesis 1*, (Édition spéciale de *Photosynthesis Research*; volume 22, numéro 1, octobre 1989)
- 138 R. E. Blankenship, J. Amesz, D. Holten, J. Jortner, (Éd.), *Tunneling processes in photosynthesis 2*, (Édition spéciale de *Photosynthesis Research*; volume 22, numéro 3, décembre 1989)
- 139 J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **92**, 722 (1990)
- 140 D. N. Beratan, J. N. Betts, J. N. Onuchic, *Science* **252**, 1285 (1991)
- 141 C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **355**, 796 (1992)
- 142 D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. N. Bettes, B. E. Bowler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7915 (1990)

¹⁴³ J. N. Bettes, D. N. Beratan, J. N. Onuchic, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4043 (1992)

¹⁴⁴ D. Bloor, *Physica Scripta* **T39**, 380 (1991)

¹⁴⁵ R. M. Metzger, C. A. Panetta, *New. J. Chem.* **15**, 209 (1991)

¹⁴⁶ D. Bloor, *Electron. Prop. Polym.* **107**, 437 (1992)

CHAPITRE 2

ASPECTS THÉORIQUES

On ne devrait jamais gâcher une bonne théorie en l'expliquant.

(P. McArthur)

2.1 EFFET TUNNEL

2.1.1 Généralités

Dans le contexte de la mécanique classique, l'effet tunnel est non seulement imprévisible mais aussi interdit. Cet effet est probablement le plus déconcertant de tous les phénomènes quantiques en conflit avec la mécanique classique. Il représente une conséquence des plus inattendues de la nature ondulatoire attribuée aux microparticules, par Louis De Broglie, à partir de 1923. En fait, l'effet tunnel défie une des lois les plus fondamentales de la physique: la conservation *instantanée* de l'énergie. Il émerge comme une conséquence immédiate du principe d'incertitude énoncé par Werner Karl Heisenberg vers 1927. Ce principe, surtout s'il est associé au concept de particule et processus virtuels (issue de la théorie quantique du champ), permet de résoudre l'apparente contradiction entre les points de vue classique et quantique. En résumé, l'effet tunnel est un phénomène de nature purement quantique.

Il n'est pas nécessaire d'invoquer des théories sophistiquées comme l'électrodynamique quantique ou sa généralisation en théorie du champ quantique pour comprendre son origine physique. L'incertitude inhérente à la nature, décrite et quantifiée par le principe d'Heisenberg, est à elle seule responsable de cet effet.

En touchant aux aspects les plus fondamentaux de la nature, sans l'effet tunnel, il est vraisemblable que l'apparence du monde serait sensiblement différente.

Les aspects théoriques sont développés dans les pages qui suivent. Pour le moment, un bref survol historique paraît souhaitable.

2.1.2 Historique et perspectives

L'effet tunnel est apparu "aux extrémités" de la phase de conception de la mécanique quantique. Les faits saillants de son histoire sont présentés au tableau 2.1.

Dans un premier temps, et d'un point de vue empiriste, J. E. Lilienfeld, en 1922 et sans le savoir, rapporta la première manifestation de l'effet tunnel électronique. Connue aussi sous le nom d'effet de champ, c'était la découverte du phénomène de l'émission froide. C'était aussi avant l'avènement de la théorie quantique; élaborée dans son essentiel de 1923 à 1928.

Dans un deuxième temps, en 1928, les premières rationalisations théoriques des diverses manifestations de l'effet tunnel connues à cette époque virent jour. C'est-à-dire, à la fin de la période de maturité de la mécanique quantique; dès que fut énoncé le principe d'incertitude. En fait, ces explications en termes d'effet tunnel, représentent un des premiers triomphes de la mécanique quantique. De ce fait, pendant un certain temps, il y eut une tendance générale à expliquer beaucoup d'effets marginaux en termes d'effet tunnel.

Tableau 2.1

Faits saillants de l'histoire de l'effet tunnel

Année(s)	Chercheur(s)	Thème(s)
1922	Lilienfield ¹	Émission froide (observation)
1928	Oppenheimer ²	Ionisation de l'atome d'hydrogène
1928	Fowler et Nordheim ³	Émission froide (explication)
1928	Gamow ⁴ , Gurney et Condon ⁵	Désintégration alpha
1929	Rice ⁶	Dissociation moléculaire
1930	Frenkel ⁷	Résistance de contact entre métaux
1934	Zener ⁸	Effet tunnel inter-bandes
1937	Müller ⁹	Microscope à effet de champ
1957	Chynoweth et McKay ¹⁰	Claquage Zener
1958	Esaki ¹¹	Jonctions pn dégénérées
1958-1961	Keldysh ¹² , Kane ¹³	Diodes à effet tunnel (théorie)
1960	Giaever ¹⁴	Bande interdite des supraconducteurs
1961	Bardeen ¹⁵	Effet tunnel en tant que transition
1961	Harrison ¹⁶	Hamiltonien de transfert
1962	Cohen, Falicov et Phillips ¹⁷	Seconde quantification de l'ET
1962	Josephson ¹⁸	Effet Josephson (prédiction)
1963-1964	Anderson et Dayem ¹⁹ , Rowell ²⁰ , Fiske ²¹	Effet Josephson (observation)
1966	Jacklevic et Lambe ²²	Effet tunnel inélastique
1970-1971	Lea et Gomer ²³ , Gadzuk et Plummer ²⁴	Fusionnement de bandes
1977	Roy, Singh et Roy ²⁵	Effet tunnel en tant que fluctuation
1981	Binning, Rohrer, Gerber et Weibel ²⁶	Microscope à effet tunnel

En 1928, Fowler et Nordheim, établissent la première formulation mathématique du courant tunnel. Dans leur équation, apparaissent les deux éléments caractéristiques de l'effet tunnel.

- 1 *L'indépendance du courant tunnel en fonction de la température*
- 2 *La très rapide variation du courant tunnel en fonction de l'épaisseur de la barrière de potentiel à traverser.*

C'est en présence de barrières étroites que l'effet tunnel est le plus susceptible de se manifester.

Mises à part l'émission froide, l'ionisation de l'atome d'hydrogène par un champ électrique et la désintégration radioactive par émission de particules α , c'est dans la physique du solide qu'on retrouve les cas les mieux connus de manifestations de l'effet tunnel. En effet, dans le cas de l'émission froide et de l'ionisation de l'atome d'hydrogène, l'apparition d'une barrière suffisamment étroite est créée *artificiellement* par l'imposition d'une importante déformation du potentiel définissant l'environnement des électrons. Ceci nécessite l'emploi de champs électriques perturbateurs très intenses. *A contrario*, dans les phases condensées, la proximité des atomes, conjuguée à la présence de forts champs électriques internes, fait que les perturbations se font *naturellement*. Lorsqu'on met en contact des matériaux aux propriétés électroniques différentes mais connues, on crée des jonctions hétérogènes qui offrent un contrôle sur le profil de barrière. La multitude de diodes et transistors disponibles est très éloquente à ce propos.

En permettant une résolution atomique, la conception du microscope à effet de champ, par Müller en 1937, représente une conséquence technologique importante de l'émission froide, c'est-à-dire de l'effet tunnel. De plus, la forte dépendance du courant tunnel vis-à-vis la séparation interélectrode a permis à Binning, Rohrer, Gerber et Weibel, en 1981, la réalisation d'un autre puissant microscope: le microscope à effet tunnel.

Initialement, l'intérêt des physiciens du solide concernait surtout les aspects fondamentaux de l'effet tunnel. Leur attention portait alors sur les réseaux cristallins métalliques et semiconducteurs. L'étude des courbes courant-tension caractéristiques des diverses jonctions réalisées, avait pour objectif une meilleure connaissance des propriétés physiques de la matière à l'état solide. Par exemple, on mesurait des grandeurs comme la densité d'état ou encore le spectre des phonons. Très rapidement toutefois, l'intérêt des chercheurs s'est orienté vers les applications pratiques potentielles. Ceci a entraîné une multitude de conséquences technologiques non négligeables²⁷. Par exemple, de nature tout à fait fondamentale, la prédiction théorique de Josephson à propos de l'effet tunnel des paires de Cooper, (tableau 2.1) a permis la réalisation de toute une famille de magnétomètres ultrasensibles. On les dénomme SQUID: *Superconducting QUantum Interference Devices*. Ces instruments sont capables de mesurer des densités de flux magnétique aussi faibles que 10^{-14} T. Pour fin de comparaison rappelons que les champs magnétiques associés à l'activité biologique varient entre 10^{-13} T et 10^{-9} T. L'oscillateur Josephson représente une autre application pratique de l'effet prédit par ce dernier. Cet oscillateur émet de la radiation électromagnétique accordable sur une gamme de fréquence qui s'étend d'environ 0 Hz jusqu'à 10^{12} Hz. De plus, une multitude de dispositifs à l'état solide tels que les diodes de type pn et Schottky, les hétérostructures, les super-réseaux, *et cetera*, manifestent l'effet tunnel électronique sous plusieurs formes. Mentionnons entre autres: l'effet tunnel inter-bandes, les électrons balistiques, ou encore, l'effet tunnel de résonance. Chaque type de manifestation confère à ces dispositifs des caractéristiques courant-tension aux propriétés ajustables quasiment à volonté, possédant par exemple de multiples gammes de potentiel à résistance négative. De telles diodes et autres genres de dispositifs ont été utilisés avec succès pour l'amplification de micro-onde, la conception de circuits oscillants, la réalisation de circuits digitaux à haute vitesse, la mise au point de transducteurs pression/courant, etc. Toutes ces réalisations ont, et continueront d'avoir, des conséquences certaines pour les technologies du futur.

Le physicien n'est pas le seul à s'intéresser à l'effet tunnel. Nous l'avons vu au chapitre précédent, en tant qu'importante hypothèse pour expliquer la séparation et la stabilisation de charges dans les processus primaires de la photosynthèse. L'effet tunnel intéresse aussi le biologiste.

Quant à eux, les chimistes expliquent que, dans son état fondamental, la molécule d'ammoniac oscille entre deux configurations symétriques en traversant la barrière de potentiel stérique par effet tunnel. Le double puits ainsi créé, produit un dédoublement des états stationnaires de l'ammoniac. La séparation énergétique de ces niveaux a permis la conception de masers à ammoniac émettant à 24 GHz. En chimie dite quantique, le transfert d'électrons et de protons intra- et inter-moléculaires par "saut" tunnel permet de rationaliser nombre de réactions chimiques.

En fait, les principes sous-jacents de l'effet tunnel touchent aux aspects si fondamentaux de la nature qu'on le trouve dans des domaines de recherche de plus en plus diversifiés. En outre, mentionnons: la physico-chimie, la biophysique, la biologie, la physique des particules élémentaires, l'astrophysique *et cetera*. Les quelques titres qui suivent illustrent ce contraste.

Quantum Decay Rates for Dissipative Systems at Finite Temperatures
(1987)²⁸

How Adiabatic Is Quantum Tunneling? (1987)²⁹

Tunneling of Molecules in Low-Temperature Media: An Elementary Description (1989)³⁰

Soliton Mechanism of Facilitated Tunnelling in Molecular Films (1989)³¹

Theory of Photon Assisted Tunneling (1990)³²

Exciton-Tunneling-Lifetime Enhancement by the Coulomb Interaction in a Quantum Well with a Perpendicular Field (1988)³³

Quark Tunneling in a One-Dimensional Nuclear Model (1990)³⁴

Ground State of a Tunneling Particle Coupled to Boson Excitations in a Double-Well Potential (1986)³⁵

Tunneling in Perfect-Fluid (Minisuperspace) Quantum Cosmology
(1990)³⁶

En conclusion, on peut affirmer avec peu de risque de se tromper, que l'effet tunnel est voué à un avenir prospère. Il est important de rappeler que sans l'avènement de la mécanique quantique tous les phénomènes décrits ci-dessus resteraient incompréhensibles. Afin de saisir la nature physique de l'effet tunnel il est nécessaire de voir comment les points de vue classique et quantique diffèrent l'un de l'autre dans leur description des systèmes physiques. C'est précisément l'objectif des prochaines sections.

2.1.3 Nature de l'effet tunnel

2.1.3.1 Description usuelle de l'effet tunnel

Nous le savons, l'effet tunnel est de nature purement quantique. Or, deux formulations sont usuelles en mécanique quantique: les formulations matricielle de Werner Karl Heisenberg et ondulatoire d'Erwin Schrödinger. Étant plus visuelle, nous préférons ici la formulation ondulatoire. Le cas d'un système composé d'une seule particule, dans un champ de force unidimensionnel, représenté par un potentiel $U(x)$, est suffisant pour comprendre l'origine physique de l'effet tunnel. Le lecteur est référé aux ouvrages de

mécanique quantique spécialisés pour un traitement plus général des systèmes quantiques, multidimensionnel et à plusieurs particules.

Pour une particule chargée, dans un contexte unidimensionnel, non relativiste et en absence de champ magnétique, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) - \frac{i}{\hbar} U(x,t) \Psi(x,t) \quad 2.1$$

Au passage, soulignons la similitude de cette équation avec l'équation différentielle de la deuxième loi de la diffusion formulée par Fick³⁷. En effet, dans le cas d'un potentiel constant (le vide par exemple), le deuxième terme du membre de droite de l'équation 2.1 peut toujours être supposé nul. La seule différence avec la loi de Fick réside dans l'existence d'un coefficient de diffusion imaginaire: $i\hbar/2m$.

Certes l'équation de la diffusion de Fick n'est pas une équation aux valeurs propres, mais l'isomorphisme doit révéler un comportement physique sous-jacent similaire entre la diffusion et l'étalement du paquet d'onde. Ainsi, il apparaît plus facile de comprendre l'étalement caractéristique et *généralement inévitable* des paquets d'ondes. Bref, il est quelque peu surprenant que l'équation de Schrödinger ressemble plus à une loi de diffusion qu'à une équation d'onde!

Lorsque le potentiel U est indépendant du temps, l'équation de Schrödinger s'écrit de manière relativement simple

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - U(x)\} \psi(x) = 0 \quad 2.2$$

avec

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad 2.3$$

L'équation de Schrödinger décrit les états stationnaires accessibles à une particule baignant dans un potentiel $U(x)$. Bien entendu, cette fonction est définie selon l'environnement de la particule. Si la particule est un électron, il s'agit du potentiel électrostatique, $V(x)$. Quant à elle, $\psi(x)$ est la fonction d'onde qui nous informe sur les régions de l'axe « x » où on peut s'attendre à trouver la particule. Selon l'interprétation de Max Born, le carré de la norme de $\psi(x)$ représente la densité de probabilité de trouver la particule au point x .

En général, pour un potentiel borné, la solution de l'équation de Schrödinger conduit à une suite discrète d'états accessibles dits, états propres ou stationnaires. En absence de dégénérescence, chacun de ces états est associé à une énergie distincte.

Comme l'illustre la figure 2.1, en terme classique, $E-U(x)$ représente l'énergie cinétique du corpuscule.

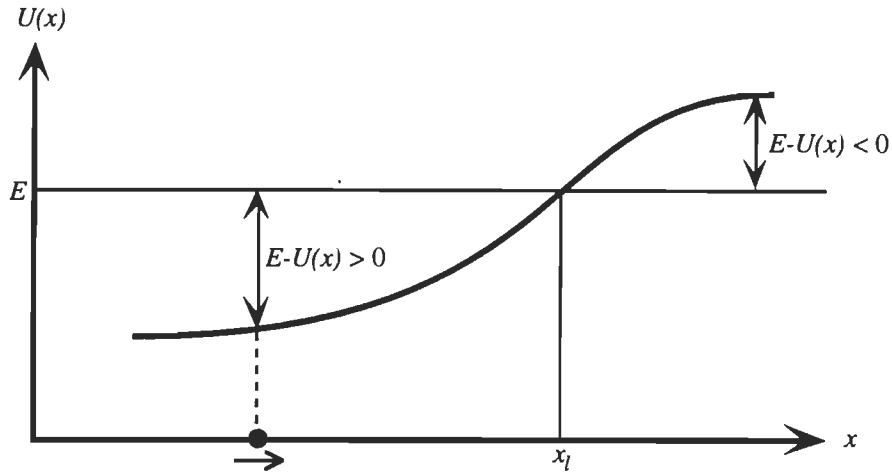


Figure 2.1 Potentiel énergétique arbitraire illustrant l'origine de l'effet tunnel

Une particule en provenance de la gauche sur l'axe « x » voit son énergie cinétique diminuer au fur et à mesure qu'elle avance. Le terme $E-U(x)$ décroît de plus en plus jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur nulle au point x_l . En ce point, la particule est stoppée. Classiquement parlant, c'est une position limite qui ne peut être franchie. Le corpuscule est forcé de rester là ou revenir vers la gauche. Il ne peut avoir accès aux régions de l'espace à droite de x_l . On dit parfois que c'est un point de rebroussement.

Comme nous le verrons au moment de présenter l'analogie avec l'effet tunnel photonique, la particule peut être réfléchiée vers son point de départ *en n'importe quel point sur l'axe « x »*. Cela dépend de l'énergie totale de la particule et du gradient de potentiel (c'est-à-dire la force ressentie par une particule classique) au point considéré.

Cependant, et heureusement!, les électrons ne sont pas des particules à comportement classique. Leur mouvement est décrit par la fonction d'onde dont la solution est donnée par l'équation de Schrödinger. Lorsque le potentiel varie lentement, en introduisant de grandes simplifications, l'approximation WKB (la condition quasiclassique) peut être utilisée avec profit.

Pour une situation comme celle qui nous intéresse actuellement, on peut montrer qu'à gauche de x_l la fonction $\psi(x)$ a un caractère plutôt oscillatoire. De plus, et c'est ce qui est intéressant, $\psi(x)$ a aussi une solution non nulle à droite de x_l ; cette fois avec le caractère d'une exponentielle décroissante (voir l'annexe III). La solution WKB fait clairement ressortir les caractères oscillant et exponentiel. De plus, dans un voisinage suffisamment petit autour du point x_l , le profil de $U(x)$ peut être assumé linéaire. Or, un tel profil de potentiel a une solution exacte pour l'équation de Schrödinger. Cette solution est représentée par la fonction d'Airy³⁸. Intrinsèquement, même au voisinage de points de rebroussement, cette fonction contient le comportement oscillatoire et exponentiel. Sauf lorsque x tend vers l'infini, à droite de x_l la fonction d'onde n'atteint jamais une valeur nulle. Autrement dit, il y a toujours une certaine probabilité que l'électron puisse se trouver à

droite du point x_l . *Même si celui-ci n'a pas l'énergie nécessaire pour le faire*, l'électron a accès à des régions de l'espace qui sont inaccessibles aux particules dites classiques.

On le comprend, c'est le principe d'incertitude qui autorise la temporaire violation de la loi de la conservation de l'énergie. Ainsi, les états associés à l'effet tunnel sont transitoires et virtuels.

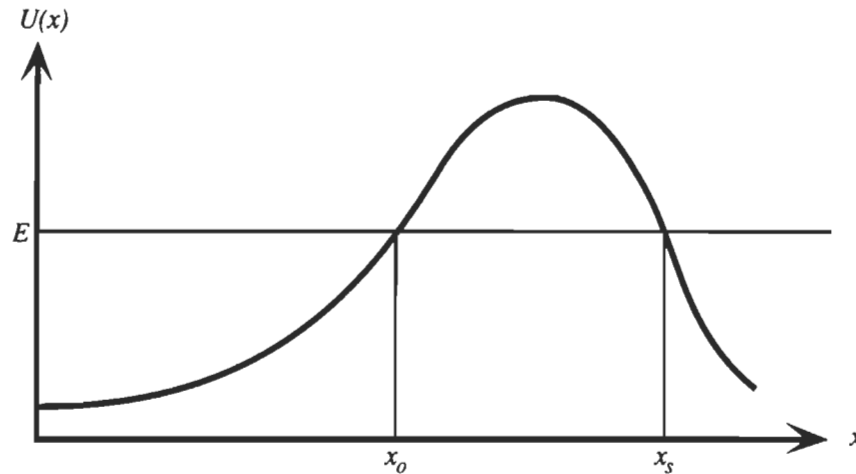


Figure 2.2 Potentiel énergétique arbitraire définissant une barrière de potentiel

Comme le montre la figure 2.2, telle une colline à franchir, on comprend que pour un profil $U(x)$ en barrière, la fonction d'onde décroissante atteindra le point x_s sans avoir une valeur nulle. Il y a donc une probabilité non nulle que la particule puisse franchir la barrière *sans avoir l'énergie nécessaire pour la surmonter*. L'amplitude de la fonction d'onde et son taux de décroissance sont fixés par la hauteur de la barrière. On comprend que la probabilité de transmission est d'autant plus grande que la barrière est basse et étroite. Tout se passe comme si l'électron pouvait "creuser un tunnel" dans la barrière et ainsi passer du «côté incident» au «côté transmis» en *traversant les régions classiquement interdites*. Ceci explique l'origine du nom «effet tunnel».

2.1.3.2 Effet tunnel en tant que transition

L'idée de concevoir l'effet tunnel en tant qu'une *transition entre états* revient à Julius Robert Oppenheimer. Elle fut appliquée aux structures dites «à l'état solide» par John Bardeen. Ce point de vue apparaît possible car, à condition que l'énergie du système reste inchangée, même une perturbation indépendante du temps peut induire des transitions quantiques.

À l'instar de la perturbation mutuelle entre deux puits de potentiel coulombien, la proximité de deux pièces métalliques perturbe ce qui se passe dans chacune d'elles. Cette perturbation a lieu même dans un contexte où les métaux sont représentés à l'aide de puits de potentiel à profil rectangulaire (modèle de Sommerfeld^{39,40}). In vraisemblable d'un point de vue classique, cette perturbation mutuelle est une conséquence directe de

l'attribut ondulatoire associé à la mécanique quantique. En fait, c'est *l'existence* du côté transmis qui perturbe ce qui se passe du côté incident et *vice versa*. *La perturbation n'est pas due à la barrière*. En effet, une barrière qui s'amincit est équivalente à deux puits de potentiel qui se rapprochent. La perturbation mutuelle devient de plus en plus forte, et du même coup, paraît attribuée à la barrière.

Cette perturbation modifie les états stationnaires des puits. Elle entraîne un clivage énergétique de ceux-ci et une délocalisation spatiale plus ou moins importante. La délocalisation est d'autant plus prononcée que les puits sont à proximité, c'est-à-dire que la barrière est mince. *A contrario*, lorsque les puits sont largement espacés, la barrière est épaisse et les particules se trouvent dans des états stationnaires fortement localisés sur chacun des puits.

Encore une fois, la méthode WKB (la condition quasiclassique) peut être utilisée avec profit. L'équation III.8 représente le résultat le plus important.

$$\psi(x) = \frac{A_0 e^{i\varphi_0}}{\sqrt[4]{2m[E - U(x)]}} \left[e^{i\int \sqrt{2m[E - U(x)]/\hbar} dx} + \rho e^{-i\int \sqrt{2m[E - U(x)]/\hbar} dx} \right] \quad \text{III.8}$$

Pour respecter la conservation de la probabilité, c'est-à-dire du nombre de particules, le carré de la norme de la fonction d'onde doit rester fini. Comme souligné à l'annexe III, conduisant à une éventuelle divergence, la circonstance $E < U$ conduit au rejet de l'exponentielle croissante. Toutefois, comme le montre la figure 2.3, cette conclusion n'est pas générale.

Effectivement, d'un point de vue formel, rien n'empêche de considérer que les ondes évanescentes appartiennent (soient connectées) à des états propres distincts essentiellement localisés de part et d'autre de la barrière de potentiel. La traversée de la barrière par effet tunnel peut donc être conçue comme une *transition* entre deux états propres *spatialement séparés mais non disjoints* (dans la barrière). En terme de théorie des perturbations, l'état initial se trouve du côté incident et l'état final du côté transmis.

La probabilité de transition est d'autant plus grande que le recouvrement des fonctions d'onde est important. En accord avec ce que nous savons déjà, amincir la barrière accroît la probabilité de transmission. Ainsi, l'effet tunnel représente le couplage entre ondes évanescentes.

Permettant le calcul du nombre de transitions par unité de temps, la conception de l'effet tunnel en terme de transition autorise la formulation de la probabilité de transmission à partir de la «règle d'or de Fermi»⁴¹. Dans la notation de Dirac, elle s'écrit

$$\tau_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | v | i \rangle|^2 D(E) \quad 2.4$$

où $\langle f | v | i \rangle$ est l'élément de matrice représentatif de la transition entre les états initial et final. Quant à lui, $D(E)$ décrit la densité d'états du côté transmis.

D'un point de vue conceptuel, l'approche perturbatrice est très séduisante. En effet, de la possibilité de transitions entre états spatialement séparés, il n'y a qu'un pas à faire vers la seconde quantification (théorie quantique des champs) de l'effet tunnel. Plus général que le point de vue véhiculé par la mécanique quantique, l'effet tunnel est envisagé comme *l'annihilation* d'une particule du côté incident et la *création* d'une particule identique du côté transmis et *vice versa*. La limite de violation des grandeurs physiques étant fixée par le principe d'incertitude, les diverses lois de conservation (énergie, quantité de mouvement, moment cinétique, ...) restent *globalement* respectées.

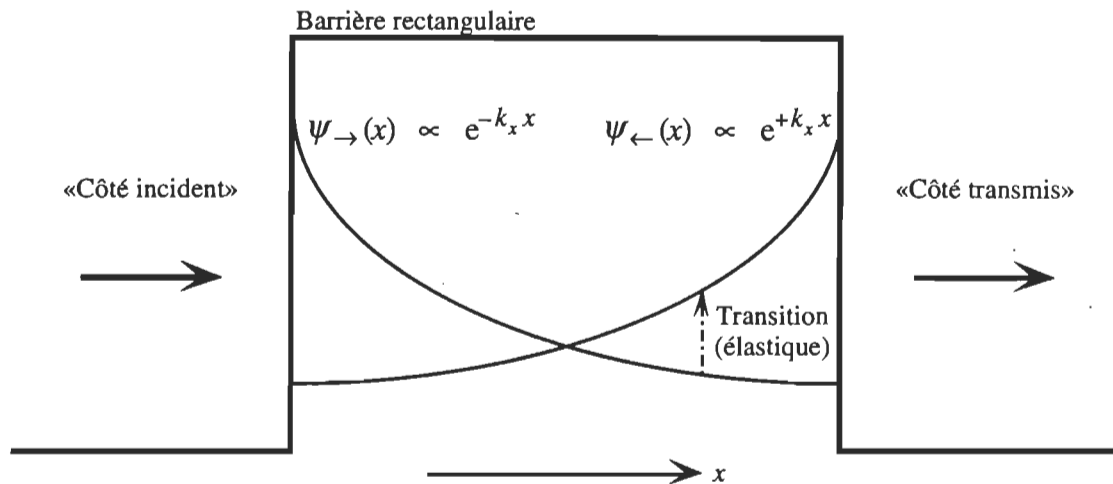


Figure 2.3 Effet tunnel en tant que transition quantique

Même si elle est physiquement importante, la seconde quantification est de peu d'utilité dans le cadre du présent travail; nous omettons son formalisme. Le lecteur est référé aux tableaux 2.2 et 2.3 pour plus de détails sur cette conceptualisation de l'effet tunnel.

2.1.3.3 Effet tunnel en tant que fluctuation

Pour terminer cette section sur la nature de l'effet tunnel, nous croyons important de dire quelques mots sur une approche originale élaborée par P. J. George⁴², P. N. Roy, P. N. Singh, et D. K. Roy^{43,44} dans les années 70.

Ici aussi, ce point de vue trouve son origine dans le principe d'incertitude. En vertu de ce dernier, en général, il y a une incertitude rattachée à la valeur de l'énergie totale des particules. Or, dans le contexte qui nous intéresse, cette énergie est donnée par la somme des énergies potentielle et cinétique. Le potentiel étant fixé en chaque point de l'espace, usuellement, l'incertitude sur l'énergie totale se rapporte uniquement à l'énergie cinétique des particules.

L'idée directrice de la présente approche consiste à *faire porter une partie de l'incertitude sur la barrière de potentiel*. C'est pourquoi, lors du passage d'une particule, le potentiel "fluctue". Ce raisonnement conduit les auteurs à diviser la barrière de potentiel en deux composantes: une partie spatiale et une partie temporelle.

$$U(x,t) = U_{stat}(x) + U_{dyn}(t) \quad 2.5$$

Le premier terme du membre de droite correspond au profil de barrière en absence d'effet tunnel: la partie statique. Quant à lui, le deuxième représente la modulation temporelle associée au passage perturbatif de la particule: la partie dynamique

Le développement formel de cette idée conduit à un formalisme isomorphe à celui de la théorie des perturbations dépendantes du temps. On se doit de le dire, le développement présenté par les auteurs est plutôt obscur. De plus, il n'a pas reçu l'assentiment général.

2.1.4 Probabilité de transmission

Diverses approches sont possibles dans la formulation mathématique de la probabilité de passage par effet tunnel. Dans les formulations usuelles on suppose que l'énergie de la particule est conservée durant tout le processus de l'effet tunnel; à tout le moins, dans l'intégralité de la transition. Dans ce contexte, une formulation dépendante ou indépendante du temps est possible. Quelques caractéristiques importantes sont présentées dans les sections qui suivent.

2.1.4.1 Calcul direct

Pour certains profils de potentiel, il est possible de déterminer les solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger⁴⁵. À partir de la connaissance de la fonction d'onde, on détermine directement, et sans approximations, la probabilité de trouver une particule du côté «transmis» sachant qu'initialement elle se trouvait du côté incident.

Malheureusement, il existe très peu de configurations de potentiel où la seule résolution de l'équation de Schrödinger donne la probabilité de transmission. Qui plus est, ces configurations ne sont pas représentatives de situations d'intérêt actuel. Cette constatation impose le développement de méthodes alternatives et souvent approximatives. Une idée simple consiste à définir les coefficients de réflexion et de transmission des barrières de potentiel.

2.1.4.2 Coefficients de réflexion et de transmission

Dans tous les processus de nature ondulatoire, des phénomènes de diffusion sont susceptibles de surgir. Par exemple, on n'a qu'à penser aux vaguelettes à la surface de l'eau qui diffusent dans toutes les directions lorsqu'elles heurtent un rocher effleurant la surface de l'eau. La diffusion se manifeste lorsque la propagation des ondes a lieu dans un milieu spatialement inhomogène. Les processus de diffusion sont d'autant plus importants que les paramètres de propagation de l'onde étudiée subissent des variations rapides. Dans le cas des ondes brogliennes il s'agit du potentiel énergétique U .

À cause de la très rapide variation du potentiel, en supposant une barrière à profil en créneaux, nous pouvons conceptualiser l'effet tunnel en tant que processus de diffusion.

Comme le montre la figure 2.4 pour un contexte unidimensionnel, la modélisation se fait en considérant une onde incidente et deux ondes diffusées. Les ondes diffusées sont distribuées de part et d'autre de la force diffusante à $x = 0$ et se propagent en sens opposé. L'onde se trouvant du même côté que l'onde incidente représente la *diffusion par réflexion* tandis que l'autre décrit la *diffusion par transmission*. Lorsque $E < U_m$, cette transmission est dite «frustrée» et prend le caractère d'une pénétration partielle. Dans un contexte à deux ou trois dimensions, on doit considérer des ondes diffusées dans une infinité d'orientations.

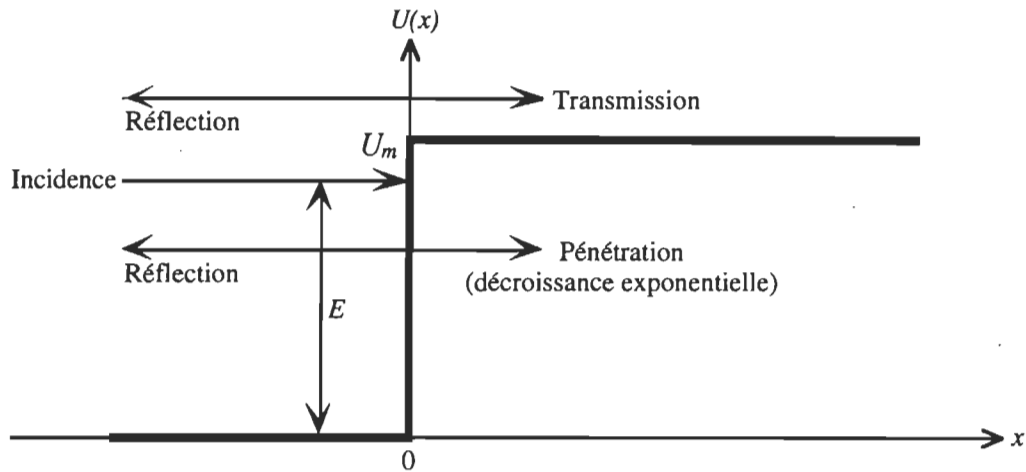


Figure 2.4 Profil de barrière utilisé pour la définition des coefficients de réflexion et de transmission

$$U(x) = \begin{cases} U_m & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad 2.6$$

Comme on se propose d'étudier le comportement d'une *particule* localisée dans une région de l'espace de dimension finie, nous devons considérer le comportement quantique d'un *paquet d'onde*. De tels paquets sont réalisés par une superposition linéaire d'ondes planes. Physiquement, le problème de la diffusion d'une particule se ramène à l'étude de la diffusion d'une onde plane. Dans la situation particulière au problème envisagé, il suffira simplement de sommer intégralement toutes les ondes (solutions) concernées.

Entre l'onde incidente et les ondes diffusées, la condition de continuité n'exige un couplage qu'au niveau de leur phase. *A priori*, rien n'est imposé à propos de l'amplitude de chacune de ces ondes. En particulier, du côté de l'onde incidente, l'onde résultante est réalisée par la superposition linéaire de l'onde incidente et de l'onde réfléchie.

Pour toute région à potentiel unidimensionnel constant, avec les coefficients de pondération *en amplitude*, A_{\rightarrow} et A_{\leftarrow} , donnés par la résolution du problème spécifique, nous pouvons écrire

$$\Psi(x,t) = A_{\rightarrow}(t) e^{i(\omega t + k_x x)} + A_{\leftarrow}(t) e^{i(\omega t - k_x x)} \quad 2.7$$

où k_x est toujours positif.

En vue d'une définition précise des coefficients de transmission et de réflexion associés au processus de diffusion, la densité de courant de probabilité est fort utile.

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad 2.8$$

De cette équation on tire la densité de courant de probabilité correspondante

$$\mathbf{j}(t) = \mathbf{j}_x(t) = \frac{\hbar k_x}{m} [A_{\rightarrow}(t)A_{\rightarrow}^*(t) - A_{\leftarrow}(t)A_{\leftarrow}^*(t)] \mathbf{i} \quad 2.9$$

Ceci montre que la densité de courant nette n'est autre que la résultante de deux courants se propageant en sens opposés de manière indépendante de la position. C'est-à-dire,

$$\mathbf{j}_x(t) = \mathbf{j}_{x\rightarrow}(t) + \mathbf{j}_{x\leftarrow}(t) \quad 2.10$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{x\rightarrow}(t) &\equiv \frac{\hbar k_x}{m} [A_{\rightarrow}(t)A_{\rightarrow}^*(t)] \mathbf{i} \\ \mathbf{j}_{x\leftarrow}(t) &\equiv -\frac{\hbar k_x}{m} [A_{\leftarrow}(t)A_{\leftarrow}^*(t)] \mathbf{i} \end{aligned} \quad 2.11$$

Si la position d'intérêt, x_o , est un point de discontinuité (ici $x_o = 0$) dans le potentiel $U(x_o)$, les définitions ci-dessus peuvent servir à définir un coefficient de réflexion, R , associé à cette discontinuité. Conformément au processus de diffusion en ce point, l'onde broglienne associée aux particules incidentes, se scinde en deux: une onde réfléchie et une onde transmise. Pour chacune de ces ondes, nous pouvons calculer la densité de courant de probabilité correspondante. Il est simple de se convaincre que le rapport des densités de courant définit le coefficient de réflexion à x_o et, du même coup, le coefficient de transmission.

Ce n'est pas la densité de courant qui représente la probabilité de transmission. C'est le rapport des *normes* des densités de courant. La probabilité de réflexion en x_o s'écrit donc

$$R(t) \equiv \frac{j_{x_o\leftarrow}(t)}{j_{x_o\rightarrow}(t)} = \frac{A_{\leftarrow}(t)A_{\leftarrow}^*(t)}{A_{\rightarrow}(t)A_{\rightarrow}^*(t)} \equiv \left| \frac{A_{\leftarrow}(t)}{A_{\rightarrow}(t)} \right|^2 \quad 2.12$$

Ceci est valable quelle que soit l'importance de la discontinuité par rapport à l'énergie totale de la particule incidente et la constante de normalisation.

Reflétant la conservation de la probabilité ou du nombre de particules, l'exigence de la continuité de la densité de courant de probabilité *en tout point*, impose que la somme des courants diffusés soit égale au courant incident (loi de Kirchhoff).

$$\mathbf{j}_I = \mathbf{j}_R + \mathbf{j}_T \quad 2.13$$

Nous en tirons la relation entre les coefficients de réflexion et de transmission.

$$P(t) \equiv 1 - R(t) \quad 2.14$$

Ainsi définis, les coefficients de réflexion et transmission représentent la probabilité qu'une particule incidente sur une discontinuité du potentiel, $U(x_0)$, soit réfléchi ou transmise.

En représentant une fonction d'onde complexe dans sa forme polaire

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \alpha(\mathbf{R}, t) e^{i\varphi(\mathbf{R}, t)} \quad 2.15$$

où α et φ sont des *grandeurs réelles*, on trouve

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}, t) = \frac{\hbar}{m} \alpha^2(\mathbf{R}, t) \nabla \varphi(\mathbf{R}, t) \quad 2.16$$

Deux conclusions se dégagent directement de cette équation.

- 1 *La nécessité de principe que la densité de courant de probabilité soit une grandeur réelle*
- 2 *La densité de courant n'est différente de zéro que lorsque l'état considéré est décrit par une fonction d'onde complexe*

Dans un contexte où les particules ne peuvent être annihilées ou créées, un état décrit par une fonction d'onde ayant uniquement le caractère d'une décroissance exponentielle (lorsque, par exemple, $E < U$) ne peut supporter un flux *net* de particule. Les particules décrites par une telle fonction d'onde doivent, soit être réfléchies vers le point de départ, soit transiter vers un autre état.

Lorsque $E < U$, toutes les particules incidentes sur une marche de potentiel comme celle de la figure 2.4 sont réfléchies; $R = 1$. Au delà du point de rebroussement, seule se manifeste une pénétration limitée des particules. Le saut de potentiel est le premier pas vers une formulation de la probabilité de transmission des barrières de potentiel.

En effet, comme l'illustre la figure 2.5, cette approche nous amène à considérer une barrière de profil quelconque comme une suite de profils rectangulaires. À la limite, lorsque le nombre de tranches tend vers l'infini, l'approximation tend vers l'exactitude.

Même sans faire tendre le nombre de tranches vers l'infini, cette décomposition peut représenter une approximation très intéressante de profils réels. En considérant que la pro-

babilité de transmission d'une barrière quelconque peut être obtenue par la probabilité de franchir *successivement* les barrières, l'objectif de calcul se ramène à formuler la probabilité de transmission d'une barrière à profil rectangulaire.

Cette démarche est celle de D. Blokhintsev⁴⁶. Cependant, considérer que la probabilité de transmission d'une barrière quelconque peut être obtenue par la probabilité de franchir *successivement* les barrières constitutives est incorrect. Cette façon de penser représente un "reliquat" de la mécanique classique. Il est malheureux que Blokhintsev se limite à ce seul commentaire: «On peut établir cette formule (équation 2.32 ci-dessous) d'une façon plus rigoureuse par la méthode de l'approximation quasiclassique».

En réalité, du point de vue *purement* quantique on travaille sur la base d'*amplitudes de probabilité*, un nombre complexe; par exemple la fonction d'onde de Schrödinger. Quant à la probabilité elle-même d'un tel ou tel autre événement ou grandeur, un nombre réel, elle est obtenue du carré de la norme de l'amplitude de probabilité. Ceci est en liaison directe avec le caractère ondulatoire attribué aux particules matérielles et permet de décrire les typiques effets d'interférence de la mécanique quantique et toutes les mécaniques ondulatoires en général.

Néanmoins, on peut soutenir l'approche de Blokhintsev. En effet, la distinction fondamentale entre l'emploi de l'amplitude de probabilité et la probabilité revient au caractère ondulatoire associé aux particules matérielles. À l'instar de l'optique ondulatoire qui devient optique géométrique, à l'approche de la condition quasiclassique les particules quantiques se comporte de plus en plus comme des particules classiques. Graduellement, le dominant caractère ondulatoire se fait de moins en moins sentir. Éventuellement, il devient négligeable. En conséquence, à l'approche d'un contexte classique la distinction entre amplitude de probabilité et probabilité doit devenir de plus en plus ténue et de moins en moins nécessaire. À la limite, il ne représente pas une approximation intolérable que de raisonner totalement en terme de probabilité. C'est ce que permet l'approximation quasiclassique. En conséquence, cette approche est limitée aux barrières de potentiel qui varient suffisamment lentement.

Cette façon de faire est peu élégante d'un point de vue conceptuel. Toutefois, elle comporte l'avantage d'aboutir à une formulation mathématiquement simple. En effet, nous pouvons déterminer les probabilités de réflexion et de transmission d'une barrière rectangulaire sans résoudre explicitement l'équation de Schrödinger. En fait, en employant des potentiels constants, nous ne considérons que la réflexion et la transmission d'ondes planes. De plus, cette approche permet de saisir facilement la nature de certains effets particuliers comme l'effet tunnel de résonance⁴⁷ (voir l'annexe II).

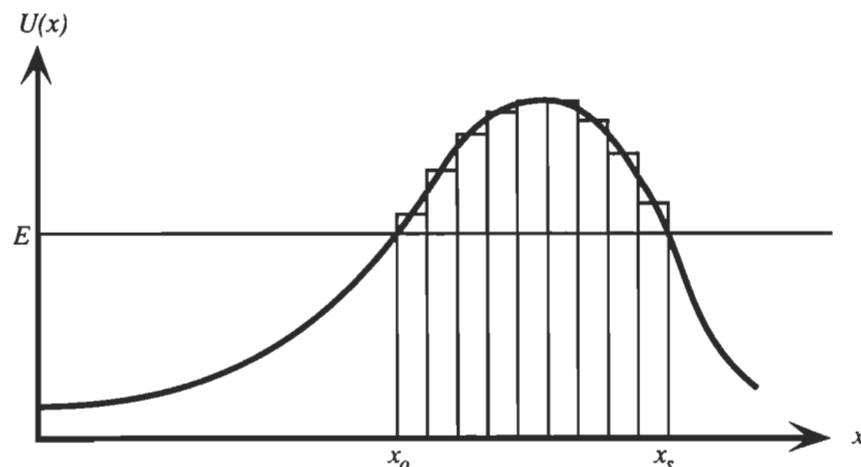


Figure 2.5 Représentation d'un profil de potentiel quelconque en tant que suite de barrières rectangulaires

2.1.4.3 Barrière à profil rectangulaire

La figure 2.6 montre la barrière de potentiel la plus rudimentaire qui soit: le profil rectangulaire. Néanmoins, ce profil simplifié conserve l'essentiel de toutes les barrières réelles. Il servira à définir un «*modèle standard*»⁴⁸ utilisé par beaucoup de chercheurs qui s'intéressent à l'effet tunnel électronique dans les couches organiques monomoléculaires. Dans ces circonstances, les barrières réelles sont assimilées à une barrière rectangulaire. On parle alors en termes de hauteur et épaisseur effectives. Cette façon de faire permet de remplacer $U(x)$ et s par des constantes: les valeurs effectives.

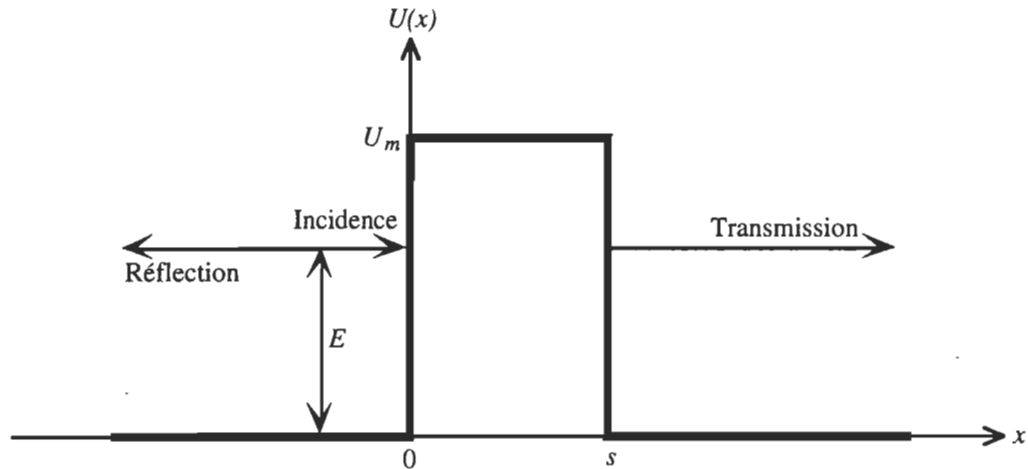


Figure 2.6 Profil de barrière de potentiel le plus simple qui soit

$$U(x) = \begin{cases} U_m & \text{si } 0 < x < s \\ 0 & \text{si } s < x < 0 \end{cases} \quad 2.17$$

En fonction de l'énergie des particules incidentes, on distingue deux "régimes".

- 1 *L'effet Fabry-Pérot, lorsque l'énergie des particules est supérieure à la hauteur de la barrière*
- 2 *L'effet tunnel, lorsque l'énergie des particules est inférieure à la hauteur de la barrière*

2.1.4.3.1 Effet Fabry-Pérot ($E > U_m$)

L'application des conditions de continuité est directe. Les calculs sont simples à conduire⁴⁹ et ne sont pas reproduits ici. *Sans approximations*, on arrive à

$$P = \left[1 + \frac{1}{4 \frac{E}{U_m} \left[\frac{E}{U_m} - 1 \right]} \sin^2 \left[\frac{\sqrt{2m(E - U_m)}}{\hbar} s \right] \right]^{-1} \quad 2.18$$

Bref, même si l'énergie de la particule est supérieure à la hauteur de la barrière, il y a une certaine probabilité que la particule soit réfléchiée vers son point de départ.

On s'y attend, contrairement à l'*a priori*, des équations 2.12 et 2.14, on constate que la probabilité de transmission ne dépend du temps que si E , U_m ou encore s le sont.

2.1.4.3.2 Effet tunnel ($E < U_m$)

Pour ce régime aussi, les calculs sont aisés et ne sont pas reproduits. Toujours *sans approximations*, cette fois, on obtient

$$P = \left[1 - \frac{1}{4 \frac{E}{U_m} \left[\frac{E}{U_m} - 1 \right]} \sinh^2 \left[\frac{\sqrt{2m(U_m - E)}}{\hbar} s \right] \right]^{-1} \quad 2.19$$

À partir de

$$\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x}) \quad 2.20$$

on voit que lorsque x devient suffisamment grand, le deuxième terme du membre de droite de l'équation 2.20 devient négligeable. La fonction sinus hyperbolique s'identifie alors de plus en plus à une fonction purement exponentielle. En fait, lorsque $x > 5$ la surévaluation commise par l'approximation exponentielle est plus petite que 3 parties dans 1000. De l'équation 2.19, nous pouvons établir un critère de validité qui détermine les circonstances où cette approximation demeure précise à 3 parties dans 1000.

Ce critère est

$$\frac{\sqrt{2m(U_m - E)}}{\hbar} s > 5 \quad 2.21$$

et peut aussi s'écrire de la manière suivante

$$\frac{E}{U_m} < 1 - \frac{1}{2mU_m} \left[\frac{5\hbar}{s} \right]^2 \quad 2.22$$

Formellement, fixé par les paramètres de barrière s et U_m , le critère de validité impose une valeur maximale du rapport E/U_m . L'inverse est aussi vrai.

Dans les sections qui suivent, nous appliquons le critère de validité aux cas des oxydes isolants minces entre électrodes métalliques (jonctions MIM). Mentionnons déjà que *dans la plupart des situations typiques aux jonctions MIM, l'approximation exponentielle suffit.*

Plus généralement, le critère de validité requiert un profil de barrière qui varie lentement dans l'espace. Si tel n'était pas le cas, on devrait le reproduire par une succession de tranches probablement plus minces que ce qu'autorise le critère de validité. Il s'agit là d'une manière différente de formuler la condition quasiclassique (approximation WKB).

Dans le contexte de l'approximation exponentielle, l'équation 2.19 s'écrit

$$P = 16 \frac{E}{U_m} \left[1 - \frac{E}{U_m} \right] e^{-2\sqrt{2m(U_m - E)}s/\hbar} \quad 2.23$$

Le lecteur remarquera que l'approximation exponentielle souffre d'une anomalie conceptuelle. En effet, elle conduit à un facteur pré-exponentiel parabolique qui atteint une valeur maximale de 4! Dès lors qu'on introduit des approximations, on doit assumer de telles possibilités. Ceci illustre l'importance de toujours garder à l'esprit les contraintes de validité imposées par les approximations aux expressions ainsi obtenues. Ici, à cause du critère de validité, l'équation 2.23 n'est valable qu'à condition de traiter le cas de barrières épaisses ou de rapports E/U_m faibles. Dans les deux cas, la probabilité de transmission reste petite et on demeure loin de l'anomalie concernée.

Parce que la probabilité de transmission donnée par l'équation 2.23 est surestimée et aussi parce qu'elle ne peut être supérieure à l'unité, on peut corriger quelque peu cette approximation en écrivant

$$P = 4 \frac{E}{U_m} \left[1 - \frac{E}{U_m} \right] e^{-2\sqrt{2m(U_m - E)}s/\hbar} \quad 2.24$$

Dans la mesure où le critère de validité est satisfait, et lorsque E/U_m n'est pas trop voisin de 0 (en vertu du critère de validité, il ne peut être voisin de 1), c'est le terme exponentiel qui détermine l'ordre de grandeur de la probabilité de transmission. C'est pourquoi le facteur pré-exponentiel est très souvent négligé et assimilé à l'unité. Il est toutefois malheureux que la plupart des auteurs ne disent strictement rien à propos du facteur pré-exponentiel.

Comme eux, nous écrivons

$$P = e^{-2\sqrt{2m(U_m - E)}s/\hbar} \quad 2.25$$

Toutefois, notons que lorsque E tend vers 0, le facteur exponentiel de l'équation 2.24 tend vers une valeur certes petite mais tout de même finie. Le facteur pré-exponentiel, lui, tend vers 0 et éventuellement sera inférieur à la valeur prédite par l'équation 2.25. Dans ce contexte, c'est le facteur pré-exponentiel qui décrit la probabilité de transmission. Comme ci-dessus, ici aussi, on se doit d'être conscient de l'approximation faite: l'omission de la contribution des particules subissant l'effet tunnel et dont l'énergie tend vers 0. On le comprend, c'est le quotient du facteur exponentiel au facteur pré-exponentiel qui servira de critère de validité justifiant, ou non, l'emploi de l'équation 2.25 vis-à-vis l'équation 2.24.

On le constatera plus bas, l'approximation exponentielle présente certains avantages. Le plus important de ceux-ci vaut pour la "légèreté" des manipulations mathématiques qu'elle autorise. Ceci est particulièrement vrai à propos de la généralisation de la probabilité de transmission aux barrières de potentiel à profil quelconque. De ce fait, jusqu'à ce jour, l'expression 2.25 est largement employée.

De cette dernière, on constate, qu'ultimement, c'est la petitesse de la constante de Planck qui fixe la décroissance caractéristique de la probabilité de transmission. En considérant la constante de Planck comme un paramètre ajustable, à l'approche de la condition quasi-classique, l'effet tunnel devient de moins en moins important, à la limite inexistant.

L'existence de l'effet tunnel est intimement liée à celle du principe d'incertitude; lui même défini par la constante de Planck. Ouvrons une parenthèse à ce propos. Nous écrivons le principe d'incertitude comme suit⁵⁰

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad 2.26$$

Sachant que Δp_x est déterminé par la hauteur de barrière restant à franchir "au-dessus de la particule", c'est-à-dire

$$\Delta p_x = \sqrt{2m(U_m - E)} \quad 2.27$$

nous trouvons

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\sqrt{2m(U_m - E)}} \quad 2.28$$

Avec l'équation 2.25, l'expression de la probabilité de transmission devient extrêmement simple

$$P = e^{-s/\Delta x} \equiv e^{-s/\delta_t} \quad 2.29$$

Nous en concluons que l'ordre de grandeur de la probabilité de transmission est uniquement déterminée par l'incertitude sur la position, elle même fixée par la constante de Planck. Il y a fort à parier que cette conclusion est très générale.

Finalement, notons qu'à partir des équations 2.21 et 2.28, le critère de validité peut aussi s'écrire

$$s > 10 \Delta x \quad 2.30$$

Ceci revient à dire que plus nous sommes éloignés de la "zone d'incertitude" plus l'approximation exponentielle est valide. Du même coup, le comportement quasiclassique devient de plus en plus manifeste.

2.1.4.4 Profil général

En supposant une barrière de potentiel dont le profil varie suffisamment lentement, en accord avec la figure 2.5 et l'équation 2.25, la probabilité de transmission de la tranche élémentaire repérée par l'indice i ($x_0 < x_i < x_s$), s'écrit

$$P_i = e^{-2\sqrt{2m[U(x_i) - E]}(\Delta x)_i/\hbar} \quad 2.31$$

La probabilité de transmission de l'ensemble des tranches est donnée par le produit des probabilités de chacune des tranches⁵¹. En procédant de la sorte, nous additionnons les exposants de 2.31. Si le nombre de tranches invoquées est suffisamment grand, cette sommation discrète peut être remplacée par une sommation intégrale. Nous l'avons souligné à la fin de la section 2.1.4.2, dans le contexte quasiclassique, les tranches doivent être suffisamment épaisses. En conséquence, la barrière doit être suffisamment étendue afin de comporter assez de tranches pour que la sommation intégrale soit une bonne approximation. En définitive, nous aboutissons à l'expression générale de la probabilité de transmission des barrières de potentiel *qui respectent la condition quasiclassique*; c'est-à-dire le cas des barrières épaisses.

$$P = e^{-2\int_{x_0}^{x_s} \sqrt{2m[U(x) - E]}/\hbar dx} \quad 2.32$$

À propos de cette condition, il est intéressant de noter les similitudes entre ce résultat et l'équation III.8.

2.1.5 Effet tunnel inélastique

A priori, rien n'impose que l'énergie de l'électron soit conservée durant l'effet tunnel. Effectivement, même si l'électron n'a accès à certaines régions de l'espace que dans des

états virtuels (violation transitoire de la loi de conservation de l'énergie), il a tout de même la possibilité d'interagir avec ce qu'il rencontre dans ces régions.

En imaginant l'effet tunnel inélastique (ETI) comme une transition entre états, l'approche perturbatrice de l'effet tunnel se généralise facilement à cette situation. Contrairement à l'effet tunnel élastique, cette fois on devra prendre en compte la différence d'énergie entre les états initial (côté incident) et final (côté transmis).

Comme pour l'effet tunnel élastique, l'ETI conçu en termes de transitions autorise aussi la formulation de la probabilité de transmission à partir de la règle d'or de Fermi. Toutefois, soulignons que par rapport au cas élastique, cette règle prend une signification différente. Dans le contexte de l'ETI, la règle d'or ne caractérise pas la perturbation (*spatiale*) mutuelle de puits de potentiels adjacents. Ici, elle est *temporelle* et décrit la perturbation des électrons subissant l'effet tunnel avec des "centres de diffusion" inélastiques se trouvant inclus à la barrière de potentiel. Ces centres de diffusion peuvent être vus comme des perturbateurs *dynamiques* imposant des déformations *temporelles* locales dans la barrière de potentiel. Les molécules organiques représentent une catégorie de centres de diffusions inélastiques. Par exemple, les vibrations dont elles sont animées induisent de légères perturbations locales temporellement modulées.

Comme le montre l'exemple de la figure 2.7, on peut donner une représentation classique assez simple de la diffusion tunnel inélastique sur les molécules organiques. En général les liaisons de covalence ont un caractère ionique plus ou moins prononcé. Ceci confère une charge partielle aux atomes concernés par la liaison. À cause de l'interaction coulombienne, et *au prix d'une diminution de l'énergie de l'électron*, le passage de celui-ci à proximité d'une liaison la déforme quelque peu. L'énergie potentielle ainsi accumulée par la déformation sera éventuellement libérée par mise en vibration de la liaison. En causant le transfert d'énergie de l'électron vers la liaison (processus dit, «Stokes»), la molécule agit comme un centre de diffusion inélastique.

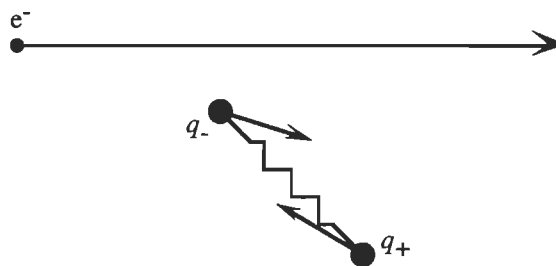


Figure 2.7 Point de vue classique de l'interaction inélastique

A priori, rien n'empêche le transfert d'énergie en sens inverse; de la molécule vers l'électron (processus dit, «anti-Stokes»). Cependant, pour que cette possibilité puisse se manifester, il faut qu'au moment du passage des électrons les oscillateurs concernés se trouvent dans des états excités. En général, cette situation est thermodynamiquement moins favorisée. Plus la température du système d'intérêt est basse moins le processus anti-Stokes est soutenu.

Comme l'illustre la figure 2.8, le transfert d'énergie entre l'électron et le centre de diffusion inélastique ouvre un nouveau "canal" de transition. Les électrons émergeant de la barrière selon ce canal contiennent l'information à propos des molécules s'y trouvant. On entrevoit donc comment l'effet tunnel inélastique a le potentiel requis en tant qu'outil d'investigation spectroscopique.

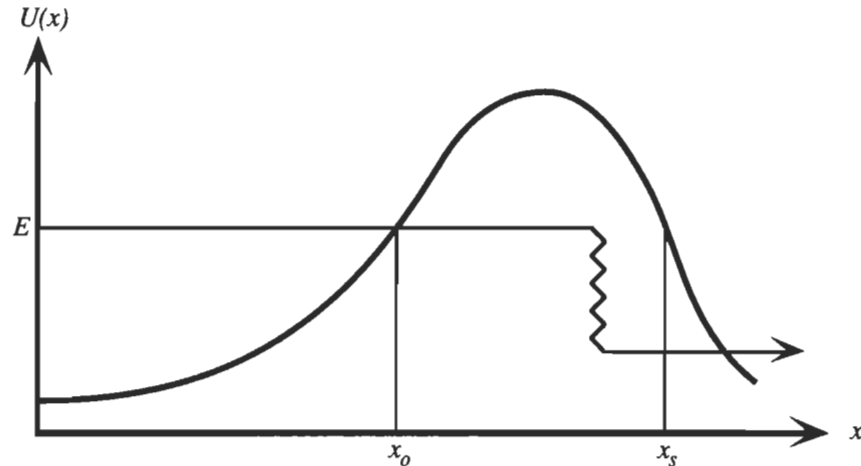


Figure 2.8 Création d'un canal de transition inélastique

En fonction du contexte envisagé, il est possible d'imaginer plusieurs mécanismes d'interaction. Donnée en exemple ici, l'excitation de modes vibratoires est le mécanisme qui attire exclusivement notre attention. Nous y reviendrons lors du calcul du courant tunnel inélastique dans les jonctions MIM.

Toutefois, l'excitation de modes vibratoires n'est pas le seul mécanisme d'interaction inélastique possible. Dès que l'interaction coulombienne est mise en jeu, à un niveau ou un autre, *via* l'échange d'énergie, le processus inélastique est susceptible de se manifester. Dans la gamme 0 à 50 meV, l'énergie des électrons est suffisante pour la création de phonons. Entre 50 et 500 meV, les électrons peuvent induire des transitions vibratoires. Au delà de l'électronvolt ce sont les transitions électroniques qu'on parvient à exciter^{52,53}. L'émission de photons par des jonctions tunnels s'explique en partie par ce dernier mécanisme^{54,55}. L'excitation de plasmons de surface, diffusés et annihilés par les interfaces rugueuses, est aussi un processus possible.

2.1.6 Analogie avec l'optique: effet tunnel photonique

En vue d'élargir les aptitudes spectroscopiques de l'effet tunnel inélastique, il nous apparaît important de présenter certaines analogies entre l'effet tunnel électronique et photonique. En effet, au chapitre 6, nous suggérons la possibilité d'utiliser les *photons* subissant l'effet tunnel pour les utiliser, eux aussi, comme véhicule d'information spectroscopique.

Se rappelant que la mécanique quantique est née de la recherche, initiée par Louis De Broglie, d'une théorie unifiée de la matière et du rayonnement, l'analogie entre l'optique et la mécanique n'est donc point surprenante.

Nous le savons, les électrons et les photons appartiennent à deux classes de symétrie élémentaire “opposées”: la classe des fermions pour l'électron et celle des bosons pour le photon. Néanmoins, l'analogie entre l'effet tunnel électronique et photonique est si grande qu'il serait plus juste de parler d'isomorphisme.

2.1.6.1 Prismes de Newton

Il est assez ironique de constater que l'histoire de l'effet tunnel remonte à Isaac Newton⁵⁶. C'est probablement le fondateur de la mécanique classique qui, sans le reconnaître comme tel, observa le premier l'effet tunnel; effet qui est en quasi total désaccord avec sa propre mécanique! Si Newton avait pleinement compris l'ampleur de son observation, peut-être la mécanique quantique aurait vu le jour sans le passage par la mécanique newtonnienne. Ceci est d'autant plus ironique que Newton considérait la lumière comme un flux de particules! Sans le savoir, il savait.

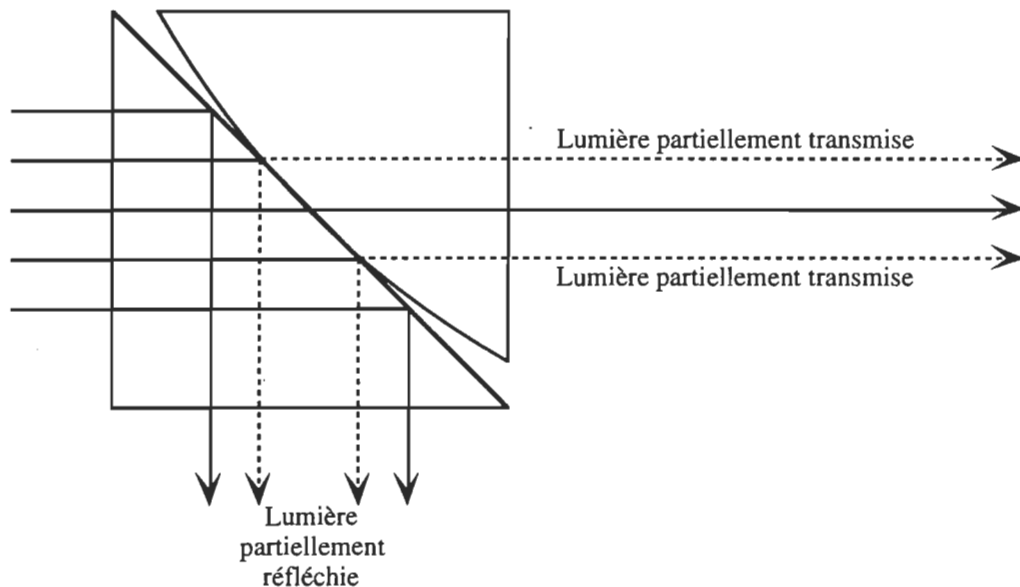


Figure 2.9 Configuration expérimentale mettant en évidence l'effet tunnel photonique

La configuration expérimentale qui lui permet d'observer l'effet tunnel photonique est bien connue. Il s'agit d'un dispositif analogue à celui qui permet d'observer les anneaux dits de Newton. Son arrangement expérimental est illustré à la figure 2.9.

Les faces principales de deux prismes d'un même matériau, dont un en condition de réflexion totale interne et l'autre très faiblement convexe, sont pressées l'une sur l'autre. Bien entendu, dans la zone de contact la réflexion totale disparaît et la lumière passe d'un prisme à l'autre. Cependant, une observation attentive montre que la zone de transmission de la lumière est bien plus large que la zone de contact des prismes. La lumière peut donc traverser la mince couche d'air “normalement” interdite à sa propagation. C'est l'onde évanescente; c'est-à-dire l'effet tunnel photonique. En accord avec ce que nous savons

déjà, plus la couche d'air est épaisse, plus la transmission de photons entre les prismes est faible.

2.1.6.2 Relation «mécanoptique»

Il est intéressant de noter que dans le cas d'un saut de potentiel comme celui de la figure 2.4, même pour $E > U_m$, le coefficient de réflexion est non nul. Toujours en appliquant les conditions de continuité, il est simple de déterminer le coefficient de réflexion⁵⁷.

$$R = \left[\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{U_m}{E}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{U_m}{E}}} \right]^2 \quad 2.33$$

Cette équation est tout à fait analogue à celle régissant la réflexion des photons se propageant dans le vide et tombant à incidence normale sur un matériau d'indice de réfraction relatif η . C'est pourquoi, aussi bien pour les photons comme pour les électrons, nous écrivons

$$R = \left[\frac{1 - \eta}{1 + \eta} \right]^2 \quad 2.34$$

L'isomorphisme des équations 2.33 et 2.34 nous permet de mieux saisir le lien entre la mécanique quantique et l'optique. De plus, cet isomorphisme incite à préciser quantitativement la nature de l'analogie entre potentiel et indice de réfraction. Nous appelons ce lien la «relation mécanoptique»⁵⁸.

$$\eta \equiv \sqrt{1 - \frac{U}{E}} \quad 2.35$$

Tant que E demeure supérieur à U , cet «indice de réfraction mécanique» reste une quantité *purement* réelle. À l'inverse, l'effet tunnel se manifeste et l'indice devient *purement* imaginaire.

La partie imaginaire de l'indice de réfraction représente l'absorption de la lumière: l'annihilation des photons. Le lecteur notera la similitude entre la loi de Beer-Lambert-Bouguer, et la décroissance exponentielle de la probabilité de présence *dans* les barrières de potentiel. Effectivement, pour ces deux «lois», plus on s'enfonce dans un milieu d'indice de réfraction complexe, plus la probabilité d'y trouver des particules (de sources extérieures à ce matériau) est faible. Succinctement, d'un point de vue conceptuel, il paraît riche de conséquence de développer les analogies ci-dessus; en particulier en invoquant des potentiels et indices complexes. Il y a peut-être là une formulation alternative à la seconde quantification de la mécanique quantique.

2.1.6.3 Réflexion “délocalisée”

Nous l’avons déjà mentionné, à l’instar des photons, une particule se propageant dans un potentiel comme celui de la figure 2.1 peut être réfléchi vers son point de départ *en n’importe quel point sur l’axe x*. L’équation 2.33 permet de comprendre cette possibilité.

En effet, il est toujours possible de représenter un potentiel par une suite de potentiels en marche d’escalier. À chaque saut de potentiel, est associé un coefficient de réflexion *en amplitude*. En optique, il s’agit des coefficients de Fresnel. Ainsi, de manière comparable à la diffusion de la lumière dans les milieux à gradient d’indice, il y a toujours une certaine probabilité pour que les particules soient diffusées avant même d’avoir atteint un point de rebroussement. Ce comportement est typiquement ondulatoire et n’est pas autorisé dans le cadre de la mécanique classique.

2.1.6.4 Résonateur Fabry-Pérot

L’analogie entre la mécanique quantique et l’optique est telle que, *sans approximations*, il est possible de retrouver les équations de l’effet tunnel à partir des équations *purement* optiques! C’est-à-dire, sans avoir à invoquer ni le point de vue de Schrödinger, ni le point de vue d’Heisenberg de la mécanique quantique. Seul le postulat de De Broglie est requis et aucune allusion au principe d’incertitude n’est faite. C’est ce que nous exposons dans les paragraphes qui suivent.

La relation mécano-optique nous amène à conclure que les barrières de potentiel rectangulaires sont isomorphes aux résonateurs Fabry-Pérot (FP)^{59,60}. Rappelons que le résonateur FP est simplement constitué de deux miroirs semitransparents plans se faisant face de manière parallèle. Une simple plaque d’un matériau transparent constitue donc un résonateur FP.

Le rapport des intensités lumineuses transmise et incidente est donné par la fonction d’Airy.

$$\frac{I_{trans}}{I_{inc}} = \left[1 + \left[\frac{2F}{\pi} \sin \left(2\pi \frac{s}{\lambda} \right) \right]^2 \right]^{-1} \quad 2.36$$

Soulignons que cette fonction dite «d’Airy» n’est pas celle dont nous avons parlé en tant que solution à l’équation de Schrödinger pour un potentiel linéaire. Malencontreusement, ces deux fonctions portent le même nom.

Manifestement, le rapport I_{trans}/I_{inc} s’interprète comme la probabilité de transmission des photons, de longueur d’onde λ dans le matériau, par le résonateur FP.

Le paramètre F est connu sous le nom de «finesse». Étant déterminé par le coefficient de réflexion des interfaces, il caractérise le “contraste” du résonateur.

$$F \equiv \pi \frac{\sqrt{R}}{(1-R)} \quad 2.37$$

À l'aide de cette définition et de l'équation 2.34, il est simple d'exprimer 2.36 en termes d'indice de réfraction.

$$\frac{I_{trans}}{I_{inc}} = \left[1 + \left[\frac{1}{2} \frac{1 - \eta^2}{\eta} \sin \left(2\pi \frac{s}{\lambda} \right) \right]^2 \right]^{-1} \quad 2.38$$

De plus, à partir de la relation mécanoptique, on obtient

$$\frac{I_{trans}}{I_{inc}} = \left[1 + \frac{1}{4 \frac{E}{U} \left[\frac{E}{U} - 1 \right]} \sin^2 \left(2\pi \frac{s}{\lambda} \right) \right]^{-1} \quad 2.39$$

En incluant à l'équation 2.39 la relation de De Broglie

$$\lambda \equiv \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-U)}} \quad 2.40$$

on aboutit à la probabilité de transmission des particules tombant sur une barrière de potentiel.

$$\frac{I_{trans}}{I_{inc}} = \left[1 + \frac{1}{4 \frac{E}{U} \left[\frac{E}{U} - 1 \right]} \sin^2 \left[\frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar} s \right] \right]^{-1} \quad 2.41$$

On notera que cette équation est identique à l'équation 2.18.

Comme aucune contrainte n'est imposée au rapport E/U , dans le cas où $E < U$, on s'attend à la manifestation de l'effet tunnel. Sachant que $\sinh(ix) = i \sin(x)$, on montre que pour $E < U$

$$\frac{I_{trans}}{I_{inc}} = \left[1 - \frac{1}{4 \frac{E}{U} \left[\frac{E}{U} - 1 \right]} \sinh^2 \left[\frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} s \right] \right]^{-1} \quad 2.42$$

En conclusion, à partir des équations issues de l'optique, c'est-à-dire de l'électromagnétisme, on aboutit à l'équation exprimant la probabilité de transmission d'une particule (électron ou photon) *par effet tunnel* à travers une barrière rectangulaire.

Avant d'aborder l'étude du courant tunnel *inélastique* et voir comment on peut en faire une spectroscopie, il convient de présenter la conduction électronique par effet tunnel *élastique*. De plus, cela s'avère nécessaire à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus au cours de cette thèse.

2.2 COURANT TUNNEL ÉLASTIQUE DANS LES JONCTIONS MIM

2.2.1 Jonction MIM

On le sait, en vue d'obtenir un courant tunnel appréciable, le contrôle de la barrière de potentiel est essentiel. Si on se propose d'utiliser les électrons, c'est le contrôle du potentiel électrostatique, $V(x)$, qu'on doit envisager.

La plupart des métaux exposés à l'air se couvrent d'une fine couche d'oxyde natif. En général, le contact direct entre les métaux est irréalisable. En accord avec la conception de l'effet tunnel en tant que transition, si la couche d'oxyde est suffisamment mince, on peut espérer induire une perturbation mutuelle propice à la manifestation de l'effet tunnel entre des pièces métalliques adjacentes. De plus, les oxydes métalliques sont souvent réfractaires au libre passage des électrons. De tels oxydes forment la barrière de potentiel requise; c'est le contact tunnel MIM. Cette idée n'est pas nouvelle. Dès 1930, Frenkel (tableau 2.1) proposa l'effet tunnel en tant que mécanisme de conduction entre les pièces métalliques "en contact".

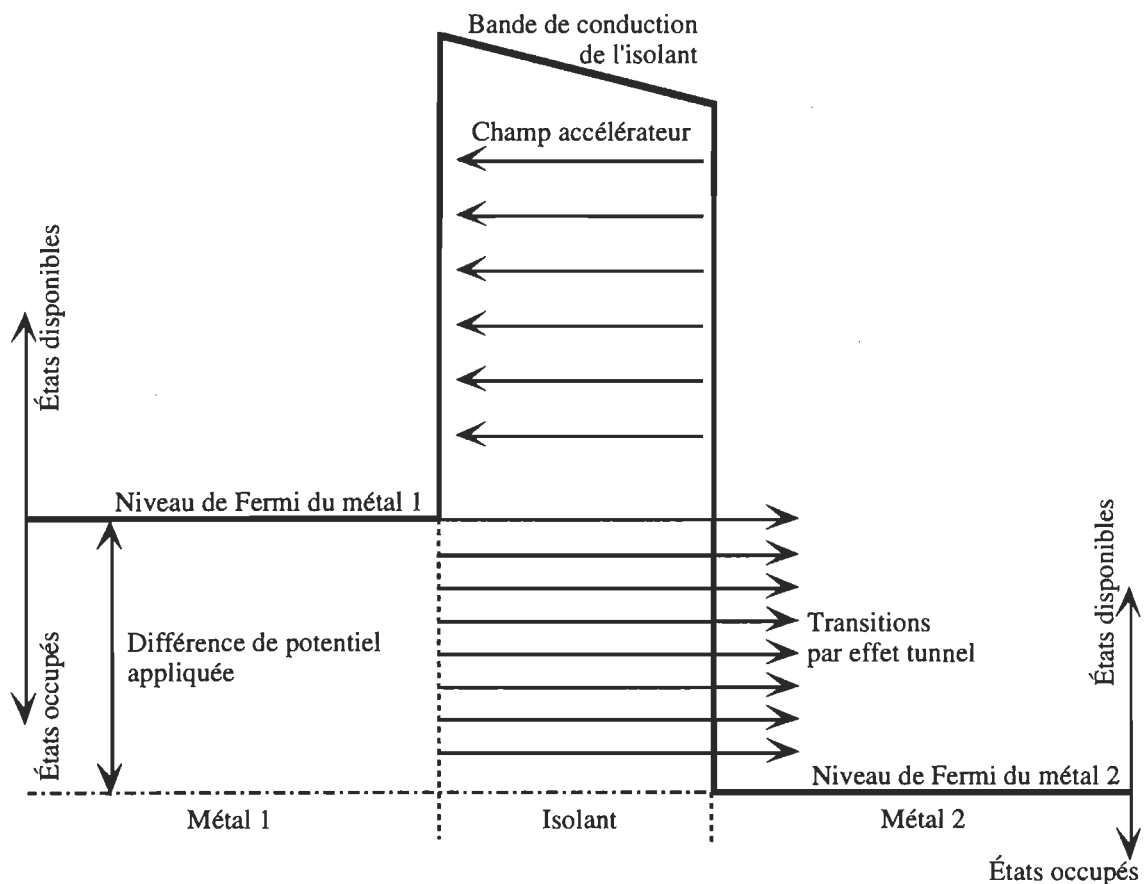


Figure 2.10 Structure spatio-énergétique des jonctions MIM

En pratique, les contacts, ou jonctions, MIM sont réalisés par vaporisation métallique sous vide. Dit électrode de base, un premier métal est déposé sur un substrat. Par divers moyens, cette électrode est oxydée. Finalement, toujours sous vide, on dépose une deuxième électrode métallique: l'électrode complémentaire. Au chapitre suivant, nous exposons les détails de fabrication utilisés par nous-mêmes.

À toute fin pratique, dans plusieurs cas de jonctions MIM, la barrière formée a un profil rectangulaire. Dans le cas qui nous concerne, l'électrode de base est usuellement en aluminium tandis que l'électrode complémentaire est en plomb. Nous expliquons ce choix au prochain chapitre. De plus, il semble démontré que pour cette combinaison le profil de barrière soit effectivement rectangulaire⁶¹.

Avec peu d'effort à fournir, les oxydes métalliques natifs permettent la réalisation de jonctions MIM ayant un profil de barrière rectangulaire. Mentionné précédemment, le modèle standard est justement concerné par ce type de barrière.

Le modèle de Sommerfeld^{62,63} permet de construire le diagramme spatio-énergétique d'un contact MIM. La figure 2.10 montre cette structure pour un contact MIM idéal à 0 K et soumis à une différence de potentiel.

Le vide peut également servir de barrière isolante. Toutefois, à cause de la dépendance exponentielle de la probabilité de transmission en fonction de la séparation interélectrode, la stabilité mécanique d'un tel système doit être très grande. Les vibrations peuvent induire des fluctuations de cette séparation. En modulant de façon aléatoire cette séparation, le courant tunnel s'entache de bruit plus ou moins important. Pour cette raison de stabilité, vis-à-vis le microscope à effet tunnel, les jonctions MIM sont toujours préférées dans le but d'applications en spectroscopie vibratoire.

2.2.2 Formulations usuelles

Le tableau 2.2 montre les contributions les plus citées à propos du calcul du courant tunnel dans les jonctions MIM.

On y constate que les années fébriles sont de 1961 à 1965. Aux fils du temps, plusieurs nouvelles théories, corrections et modifications sont apparues. De nos jours, à un rythme beaucoup moins soutenu cependant, de nouveaux développements continuent d'être publiés. Le suivi de ces théories peut constituer à lui seul un thème de recherche. Cependant, comme le souligne Chopra⁶⁴, peu importe les approximations faites, *la forme fonctionnelle* de la densité de courant tunnel, vis-à-vis l'épaisseur de la barrière, le champ électrique ainsi que la température, demeure invariante.

Pour ces raisons, et parce qu'il ne fait pas partie des objectifs de la présente thèse de discuter de la validité de ces théories, nous croyons inutile de reconduire les calculs de ces dernières. Toutefois, en pointant les hypothèses et approximations, nous limitons notre présentation au contexte physique supportant les modèles ayant eu le plus de succès. Notre objectif est double. Tout en permettant au lecteur de saisir le sens des analyses faites ultérieurement dans cette thèse, nous voulons aussi donner l'essentiel du

langage nécessaire à un approfondissement de la littérature pertinente. À ce propos, le lecteur est référé au tableau 2.2.

Tableau 2.2 *Chronologie des formulations du courant tunnel élastique*⁶⁵

Année	Chercheur(s)	Thème principal
1930	Frenkel ⁶⁶	Résistance de contact entre métaux
1933	Sommerfeld et Bethe ⁶⁷	Modèle standard
1951	Holm ⁶⁸	Tension électrique intermédiaire
1956	Murphy et Good ⁶⁹	Courants tunnel et thermique
1961	Bardeen ⁷⁰	Formulation perturbatrice
1961	Harrisson ⁷¹	Hamiltonien de transfert
1962	Cohen, Falicov et Phillips ⁷²	Seconde quantification de l'ET
1962	Stratton ⁷³	Effet de la température
1963	Simmons ⁷⁴	Barrière de profil arbitraire
1963	Chow ⁷⁵	Rugosité des électrodes
1963	Simmons ⁷⁶	Électrodes dissymétriques
1964	Simmons ⁷⁷	Effet de la température
1965	Chow ⁷⁸	Barrière effective
1971	Caroli, Combescot, Nozières, Lederer et Saint-James ^{79,80}	Système multiparticules
1979	Modinos, Aers et Paranjape ⁸¹	Effets quantiques de confinement ⁸²
1982	Miskovsky, Cutler, Feuchtwang et Lucas ⁸³	Forces d'images multiples
1992	Mitrovic ⁸⁴	Renormalisation de l'ET

2.2.2.1 Formulation générale

Il est simple de se convaincre qu'il est impératif que les trois conditions suivantes soient satisfaites pour observer la manifestation d'un courant tunnel soutenu.

- 1 *La présence d'une barrière de potentiel suffisamment mince*
- 2 *La présence d'états disponibles et occupés d'un côté de la barrière*
- 3 *La présence d'états disponibles et libres de l'autre côté*

Dans la mesure où ces conditions sont respectées, à partir de la définition de la probabilité de transmission, nous pouvons exprimer la densité de courant transmis par effet tunnel au niveau E par

$$J_{trans}(E) = J_{inc}(E) P(E) \quad 2.43$$

Nous utilisons des grandeurs scalaires car nous supposons un contexte unidimensionnel.

Certes, le courant tunnel peut avoir lieu dans un sens comme dans l'autre. Les électrons des états occupés du «côté transmis» pourront avoir accès aux états libres du «côté incident». Le courant effectivement mesuré est le courant net, résultant de l'opposition

entre le courant transmis du côté incident vers le côté transmis et le courant circulant en sens inverse. En termes de densité de courant

$$J_{net}(E) = J_{trans \rightarrow}(E) - J_{trans \leftarrow}(E) \quad 2.44$$

Par convention, le côté incident est défini comme étant celui de potentiel *électrostatique* le plus négatif.

En supposant une probabilité de transmission indépendante du sens de l'effet tunnel au niveau E (les auteurs ne prouvent pas cette supposition), nous avons

$$J_{net}(E) = [J_{inc \rightarrow}(E) - J_{inc \leftarrow}(E)] P(E) \quad 2.45$$

Nous le savons, le gaz d'électrons libres de Fermi s'applique particulièrement bien aux métaux⁸⁵. Cette approche est donc monoparticule. Elle néglige l'ensemble des interactions entre électrons. Cette modélisation se justifie *a posteriori*. En effet, il appert que dans le contexte des jonctions MIM, les corrections dues aux divers mécanismes d'interaction entraînent des modifications du courant tunnel usuellement plus faibles qu'une partie dans cent⁸⁶.

Les porteurs de charge étant considérés comme un gaz de particules libres, la densité de courant se définit en terme de flux de particules. Il est simple de montrer que le flux de particules en un point est donné par le produit de la densité locale de particules par la vitesse de ces dernières.

$$J_{inc} \equiv e\phi_{inc} = en_{inc}v_{inc} \quad 2.46$$

Le courant *total* doit considérer la contribution des électrons se situant à tous les niveaux énergétiques se trouvant sous U_m .

Les électrons se situant au-dessus de U_m contribuent au courant dit «thermique». Dans ce cas, c'est la probabilité de transmission *au-dessus* de la barrière qui doit figurer dans l'équation de la densité de courant.

Comme on a affaire à un gaz, il y a une distribution de vitesse au sein de la population électronique. Nous devons prendre en compte la contribution de chaque tranche de vitesse. Par une sommation intégrale sur toute la population électronique, à l'aide de l'équation 2.46, l'équation 2.45 devient

$$J = 2e \int [n_{inc \rightarrow} - n_{inc \leftarrow}] v P dv \quad 2.47$$

Dans l'équation ci-dessus, le facteur 2 apparaît pour prendre en compte le fait que les électrons sont des fermions. Le principe d'exclusion de Pauli est donc en vigueur et chaque niveau est occupé par deux électrons de spin opposé.

Dans le contexte des jonctions MIM, de part et d'autre de la barrière, le potentiel peut être supposé constant. Donc, la vitesse est indépendante de la position et directement proportionnelle à la racine carrée de l'énergie totale. L'équation 2.47 se réécrit

$$J = 2\frac{e}{m} \int [n_{inc \rightarrow} - n_{inc \leftarrow}] P dE \quad 2.48$$

Lorsqu'on a affaire aux états condensés, la masse à prendre en compte est la masse effective.

Si on traite les électrons comme un gaz d'électrons libres de Fermi, la densité de particules au niveau E est donnée par le produit de la densité d'états spécifique à l'énergie E et la probabilité d'occupation de ce niveau. C'est-à-dire

$$n_{inc}(E) = D(E)f(E) \quad 2.49$$

Or, c'est bien connu, la densité d'états spécifique est fonction du nombre de dimensions du système envisagé. Dans un monde unidimensionnel, elle évolue en fonction de l'inverse de la racine carrée de l'énergie, en deux dimensions elle est constante, tandis qu'en réalité, elle est fonction de la racine carrée de l'énergie. En trois dimensions donc

$$D(E) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m^3 E} \quad 2.50$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/BT}} \quad 2.51$$

où

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 \rho]^{2/3} \quad 2.52$$

En 2.51, le lecteur aura reconnu la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Ici, ρ désigne la densité d'électrons libres des électrodes.

On le comprend bien, le cadre unidimensionnel n'est pas représentatif de la réalité. Pour s'affranchir de cette limite, l'équation 2.48 doit être étendue au contexte tridimensionnel. Elle devient une intégrale triple.

En considérant la structure planaire des jonctions MIM, on peut décomposer les grandeurs du mouvement en composantes parallèles et perpendiculaires aux plans des interfaces métal/isolant. La composante parallèle se décompose elle-même en deux composantes; par exemple cartésiennes x et y . Au contraire, la composante perpendiculaire est unique; par exemple z . À propos de l'énergie, on écrira $E = E_{\parallel} + E_{\perp}$.

En général traité à partir de l'espace des vitesses⁸⁷, le contexte tridimensionnel est bien exposé par la littérature⁸⁸⁻⁹¹ et ne sera pas repris ici. En tenant compte de ce que nous avons dit ci-dessus, l'expression finale et importante à laquelle les auteurs arrivent est

$$J = 4\pi \frac{em}{h^3} \int_0^\infty [f_{\rightarrow}(E) - f_{\leftarrow}(E)] \int_0^{E_l} P(E_\perp) dE_\perp dE \quad 2.53$$

C'est une équation «maîtresse» d'où sont tirés de nombreux résultats.

Pour ne tenir compte que de la contribution tunnel au courant total, E_l définit la limite d'énergie à ne pas franchir. Parfois, cette valeur est si grande qu'à cause des simplifications mathématiques qu'elle occasionne, les auteurs la remplace par l'infini.

Nous croyons utile d'aviser le lecteur qui s'intéresse de près à la littérature, que l'importante contribution de J. G. Simmons (*Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, parue dans *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963)), comporte une légère erreur qui peut confondre le lecteur. En effet, des équations (3) à (8), l'exposant de la masse électronique est surévalué d'une unité. À partir de la deuxième équation précédant l'équation (11) cette erreur disparaît.

On le voit, à propos de la probabilité de transmission, seule la composante perpendiculaire de l'énergie est invoquée. De plus, pour des électrons de même énergie totale, à cause d'un chemin à parcourir plus important, les électrons traversant la barrière avec un certain angle d'incidence ont une probabilité de transmission plus faible que ceux à incidence normale. Or, nous le verrons quantitativement bientôt, on peut le voir aussi de l'équation 2.19 ou de l'approximation exponentielle de P , dans les situations typiques aux jonctions MIM, la probabilité de transmission par effet tunnel décroît très rapidement en fonction de la séparation interélectrode. Ainsi, seuls les électrons à incidence normale ont une contribution significative au courant tunnel.

Comme le montrent les figures 2.10 et 2.11, par le maintien d'une différence de potentiel, V , entre les électrodes, on évacue les électrons du côté transmis au même taux qu'ils émergent de la barrière. La jonction MIM est alors un système ouvert dans un état stationnaire hors d'équilibre. Cette rupture d'équilibre est prise en compte par le décalage relatif, eV , des niveaux de Fermi en jeu.

Les équations 2.50 et 2.51 sont écrites dans leur représentation usuelle. C'est-à-dire lorsque l'origine du zéro d'énergie se situe au fond du puits de potentiel contenant le gaz de particules sans interaction. Parce que chaque métal a sa propre profondeur, le choix de cette origine est plutôt inopportun lorsqu'on met en "contact" des métaux différents. Le niveau du vide permet une définition uniforme des énergies impliquées. La figure 2.11 montre le diagramme spatio-énergétique qui en résulte.

Dans les équations concernées, pour des électrodes identiques, le changement d'origine se fait en remplaçant E par $E + (E_t + E_F)$ pour le côté incident et $E + (E_t + E_F + eV)$ pour le côté transmis. Pour le côté incident, les équations se réécrivent

$$D_{\rightarrow}(E) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m^3 [E + (E_t + E_F)]} \quad 2.54$$

$$f_{\rightarrow}(E) = \frac{1}{1 + e^{(E+E_t)/BT}} \quad 2.55$$

tandis que pour le côté transmis on a

$$D_{\leftarrow}(E) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m^3 [E + (E_t + E_F + eV)]} \quad 2.56$$

$$f_{\leftarrow}(E) = \frac{1}{1 + e^{(E+E_t+eV)/BT}} = f_{\rightarrow}(E + eV) \quad 2.57$$

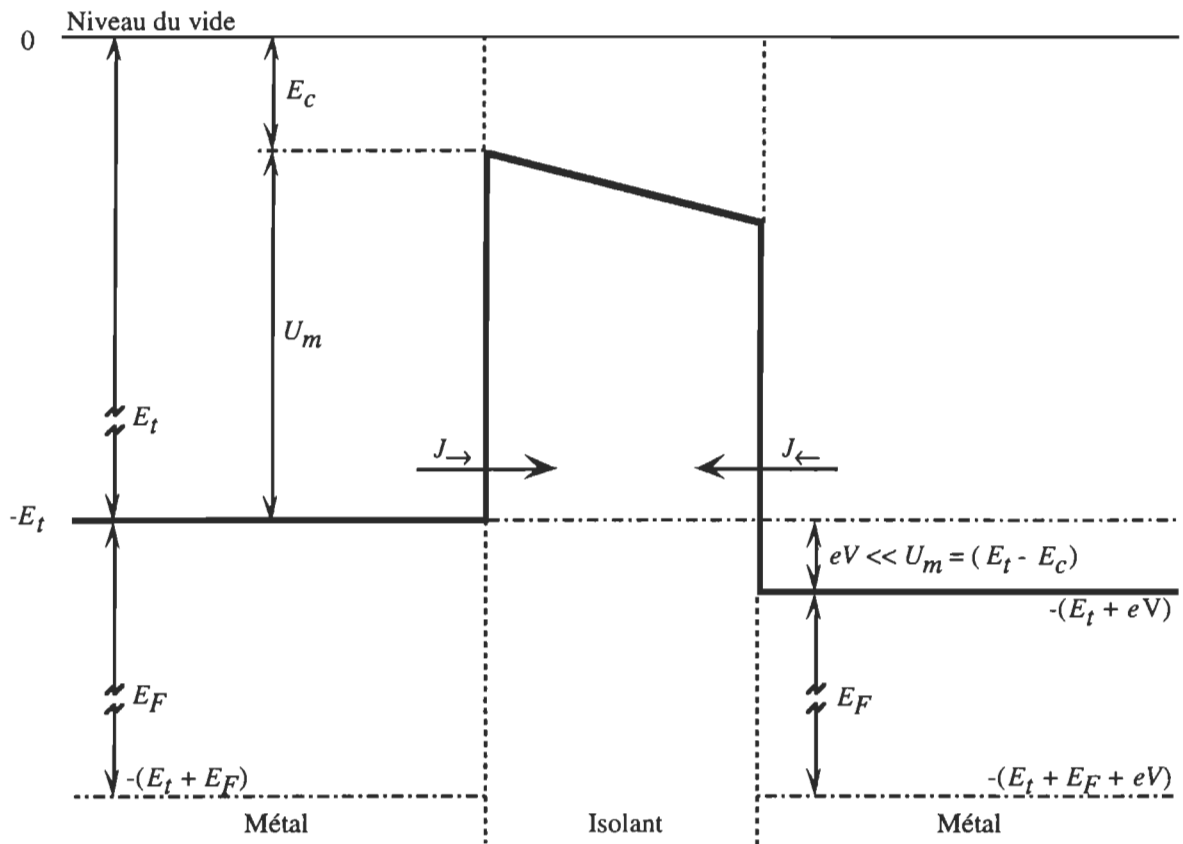


Figure 2.11 Structure spatio-énergétique d'une jonction symétrique définissant les énergies à partir du niveau du vide

Nous avons donc établi les bases de la formulation générale du calcul du courant tunnel à travers une jonction MIM ayant une barrière à profil arbitraire. Cependant, en procédant tel que prescrit, sans faire d'approximations, on aboutit rapidement à des équations très lourdes. Toutefois, une analyse des jonctions MIM montre qu'il est possible de faire des hypothèses raisonnables qui conduisent à une approximation vraisemblablement assez juste. Nous allons donc présenter les arguments qui conduisent à la formulation de la den-

sité de courant (c'est-à-dire la conductivité) la plus fréquemment employée dans le contexte des couches monomoléculaires: le modèle standard.

2.2.2.2 Modèle standard

À l'aide de la figure 2.11, il est simple de voir que c'est la tranche d'énergie qui se situe tout juste sous le niveau de Fermi du côté incident (le plus négativement polarisé; à gauche sur la figure 2.11) qui apporte la contribution majeure au courant tunnel. C'est une des conclusions du modèle standard.

En effet, l'examen de la figure 2.11 montre que la sommation intégrale 2.53 se divise en quatre contributions. D'une manière symbolique nous écrivons

$$J = \int_{-(E_t+E_F+eV)}^{-(E_t+E_F)} + \int_{-(E_t+eV)}^{-(E_t+E_F)} + \int_{-(E_t+eV)}^{-E_t} + \int_{-E_t}^{-E_c} \quad 2.58$$

Du côté incident, sous le niveau $-(E_t + E_F)$, aucun état n'est disponible. En vertu des trois conditions de la section 2.2.1 à propos de la manifestation du courant tunnel, aucun courant n'est autorisé sous $-(E_t + E_F)$. La première contribution est donc nulle.

Via la distribution de Fermi-Dirac, les trois contributions restantes sont influencées par la température. On voit que lorsque celle-ci tend vers zéro, la deuxième et la quatrième contribution font de même. Effectivement, à 0 K, entre $-(E_t + E_F)$ et $-(E_t + eV)$, tous les niveaux du côté transmis sont occupés, donc non disponibles. Toujours en vertu des conditions de manifestation, la deuxième contribution est donc nulle. À propos de la quatrième contribution, à 0 K, au-dessus de $-E_t$, aucun état n'est occupé du côté incident. La quatrième contribution est donc elle aussi nulle. En conclusion, à basse température seule la troisième contribution reste importante. Ce sont les électrons se situant près du niveau de Fermi qui contribuent de façon significative au courant.

Notons au passage qu'à TP, BT vaut environ 26 meV. Vis-à-vis les barrières types de 0,5 à 3 eV, cette quantité reste relativement petite. Partant, même si elle est développée pour 0 K, l'équation découlant de la troisième contribution constitue une bonne approximation à TP.

Souvent, c'est à partir d'ici que les divergences entre auteurs apparaissent. La diversité des formulations réside dans le choix du profil de barrière. Au prix d'une complexité plus grande, l'emploi de 2.32 permet la formulation à un profil arbitraire *qui respecte la condition quasiclassique*.

$$P = e^{-2 \int_{x_0}^{x_s} \sqrt{2m [U(x) - E] / \hbar} dx} \quad 2.32$$

Geppert⁹² a montré que pour des isolants pas trop minces, le profil trapézoïdal constitue une bonne approximation. Dans le cas d'isolants très minces, la contribution des forces d'images doit être prise en compte.

Dans le cadre du modèle standard, le profil est rectangulaire. En supposant une jonction MIM formée de deux électrodes identiques, on crée une barrière symétrique. Le profil est d'autant plus rectangulaire que les niveaux de Fermi de l'isolant et du métal sont voisins. De toute façon, en parlant en termes d'épaisseur et hauteur *effectives* il est toujours possible de modéliser les barrières réelles à l'aide d'un profil rectangulaire.

Pour conserver le profil rectangulaire, on comprend que la différence de potentiel appliquée aux électrodes doit rester aussi faible que possible. La valeur limite est fixée par la hauteur de la barrière.

À cause des simplifications mathématiques qu'elle permet, on utilise l'approximation exponentielle de la probabilité de transmission par effet tunnel. Nous le savons, cette approximation est d'autant plus exacte que le critère de validité est largement satisfait.

À partir de la distribution de Fermi-Dirac, il est simple de déterminer l'épaisseur minimale que doit avoir la barrière. Sachant qu'à TP et 4 K, BT vaut 26 meV et 0,35 meV respectivement, vis-à-vis une barrière de 0,5 eV le rapport E/U_m est 1/20 à TP et 1/1500 à 4 K. De 2.22 on déduit que pour une précision de calcul de quelques parties dans 1000, que ce soit à TP ou 4 K, s ne doit pas être inférieur à 14 Å. Si on accepte une erreur de quelques %, cette valeur diminue à 5 Å. Pour une barrière de 1 eV, ces valeurs limites deviennent respectivement 10 Å et 4 Å. Or la plupart des oxydes natifs sont plus épais que ces valeurs limites. *Dans la plupart des situations typiques aux jonctions MIM, l'approximation exponentielle suffit.*

Armé de toutes ces hypothèses de travail, *via* un changement de variable sur l'énergie, il est simple d'évaluer la troisième contribution de 2.58. Ce calcul a été conduit pour la première fois par Arnold Sommerfeld et Hans Albrecht Bethe⁹³. En terme de conductivité, ils ont obtenu l'important résultat suivant: le coeur du modèle standard. C'est une autre équation «maîtresse».

$$\sigma = \left[\frac{e}{\hbar} \right]^2 \sqrt{2mU_m} e^{-2s\sqrt{2mU_m}/\hbar} \equiv \kappa_t e^{-s/\delta_t} \quad 2.59$$

Rappelons que la conductivité est définie par

$$J = \sigma \frac{V}{s} \quad 2.60$$

À basse température et sous faible tension, la conductivité tunnel est constante. Il s'agit là d'une importante conclusion du modèle standard.

Pour fin de comparaisons avec la littérature, il est utile d'employer les unités suivantes: $[\sigma]$: S/cm, $[U_m]$: eV, $[s]$: Å. La conductivité s'écrit alors

$$\sigma = 3,158820467 \times 10^2 \sqrt{U_m} e^{-1,024636981 s \sqrt{U_m}} \quad 2.61$$

Se ramenant à une forme linéaire facilement maniable, le logarithme de la conductivité exprimée en S/cm, apparaît de grande utilité pratique.

$$\log(\sigma) = 2,499524943 + \frac{1}{2} \log(U_m) - 0,444994187 \sqrt{U_m} s \quad 2.62$$

La figure 2.12 montre le graphique de cette équation pour diverses hauteurs de barrière. La pente dépend de la hauteur de la barrière et cette dernière détermine l'épaisseur "limite" à laquelle la conductivité devient comparable à celle des meilleurs isolants (10^{-16} S/cm). En accord avec les données expérimentales, cette limite est de quelques dizaines d'ångströms.

L'aspect le plus frappant du modèle standard concerne le taux de décroissance de la probabilité de transmission en fonction de l'épaisseur de la barrière à franchir. Par exemple, pour une barrière type de 1 eV^{94,95}, la conductance décroît d'un ordre de grandeur quand la séparation interélectrode s'accroît de seulement 2,25 Å. Pour une barrière de 2 eV cette valeur passe à 1,59 Å. Ces épaisseurs sont de l'ordre des dimensions atomiques!

Étant donné les variations considérables du courant tunnel en fonction de la distance pointe-surface, on comprend l'origine de la grande sensibilité topographique du microscope à effet tunnel.

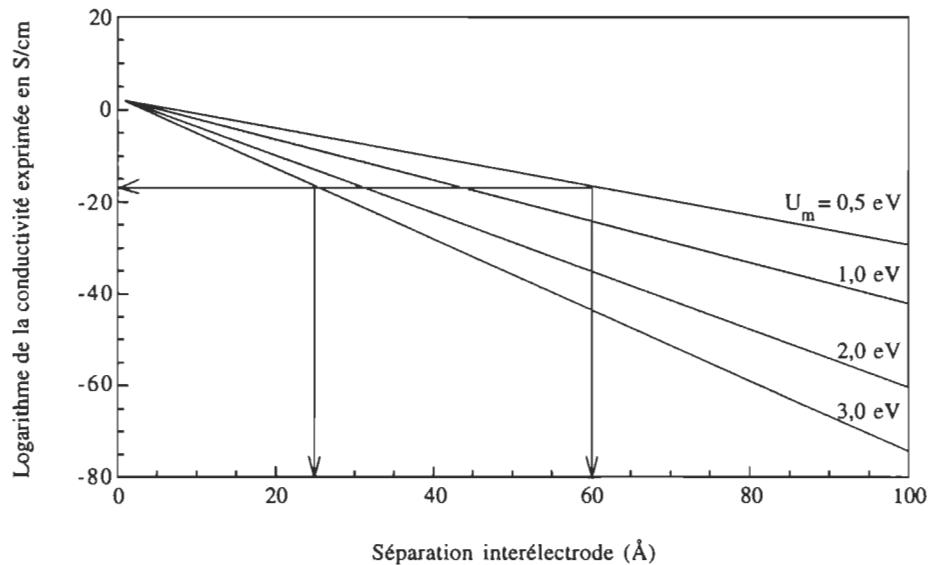


Figure 2.12 Conductivité des jonctions MIM à effet tunnel

Finalement, notons que la conductivité peut constituer une mesure directe de la probabilité de transmission électronique au niveau de Fermi. Effectivement, la présence du facteur exponentiel dans 2.59 indique qu'en fonction de la séparation interélectrode, la densité de courant et la probabilité de transmission subissent la même décroissance exponentielle. Ces quantités sont proportionnelles. Parce qu'à basse température et sous faible tension, la contribution au courant tunnel la plus importante provient des électrons se situant près du niveau de Fermi, dans l'équation 2.25, E peut être négligé vis-à-vis U_m . On le voit aussi de la figure 2.11. Dans ces conditions, l'équation 2.25 devient

$$P = e^{-2\sqrt{2mU_m} s/\hbar} \quad 2.63$$

d'où, pour le niveau de Fermi,

$$\sigma = \left[\frac{e}{h}\right]^2 \sqrt{2mU_m} P \quad 2.64$$

La validité du modèle standard est appuyée par certaines données que la littérature fournit. Ici, nous nous référons en particulier aux travaux de Knorr et Leslie⁹⁶ à propos des jonctions de type Al/AIO_x/Al et Al/AIO_x/Pb. À l'aide de l'ellipsométrie, ces chercheurs ont déterminé l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium utilisé dans la fabrication de jonctions MIM à effet tunnel. Leurs conditions de travail sont très similaires aux nôtres. Ils ont vérifié la linéarité du logarithme de la *résistance* en fonction de l'épaisseur du film d'oxyde isolant. De surcroît, avec les données expérimentales fournies, il est possible d'évaluer la distance caractéristique de décroissance de la conductivité; le paramètre δ_f de l'équation 2.59. Nous évaluons que le logarithme de la *conductivité* change d'une décade pour une variation de 2,3 Å; une valeur absolument en accord avec celles attendues du modèle standard.

2.2.2.3 Effet de la température

Nous le savons, ce sont les électrons se trouvant au voisinage du niveau de Fermi qui contribuent en majorité au courant tunnel. Lorsque la température, initialement voisine de 0 K, s'élève jusqu'à TP, pour une barrière de l'ordre de l'eV, la modification de la distribution de Fermi-Dirac est relativement légère. La dépendance thermique de la conductivité associée à l'effet tunnel est donc plutôt faible. C'est parce que les électrons *traversent* la barrière, au lieu de la *surmonter*, qu'il en est ainsi.

Pour formellement prendre en compte l'effet de la température, on doit invoquer l'équation «maîtresse» 2.53.

$$J = 4\pi \frac{em}{h^3} \int_0^\infty [f_{\rightarrow}(E) - f_{\leftarrow}(E)] \int_0^{E_l} P(E_{\perp}) dE_{\perp} dE \quad 2.53$$

À l'aide des équations 2.55 et 2.57, sachant que $E = E_{\parallel} + E_{\perp}$, il est simple d'obtenir

$$J = 4\pi \frac{emBT}{h^3} \int_0^{E_l} \ln \left[\frac{1 + e^{(E_l + E_t + eV)/BT}}{1 + e^{(E_l + E_t)/BT}} \right] P(E_l) dE_l \quad 2.65$$

À cause des conventions adoptées ci-dessus (figure 2.11) et afin de respecter les mêmes approximations que celles rencontrées dans la littérature, l'intégrale sur E se fait entre les bornes $-\infty$ et 0. Pour ces raisons, l'équation 2.65 a une *apparence* quelque peu différente de celle usuellement rencontrée dans la littérature.

On remarque que si T tend vers zéro, les nombres 1 peuvent être négligés et les termes exponentiels disparaissent. Du même coup, tel qu'attendu et vérifié par l'expérience, la relation courant tension devient linéaire et indépendante de la température. Au contraire, si T est suffisamment élevé, le courant ne dépend plus de la tension appliquée. Ici aussi, on s'y attend.

Afin de poursuivre le calcul on se doit de préciser la probabilité de transmission. Stratton et Simmons (tableau 2.2) ont utilisé l'approximation exponentielle *sans facteur pré-exponentiel* (équation 2.32). De plus, comme en général $E_l \gg BT$, ils assument que E_l tend vers l'infini. Dans le cadre du modèle standard, la hauteur de barrière peut être supposée constante. Rappelons-le, dans le cadre de ce modèle, la hauteur et l'épaisseur de la barrière de potentiel sont des valeurs effectives. Avec ces hypothèses, une intégration par parties conduit les auteurs à

$$J(V,T) = J(V,0) \frac{\frac{2\pi^2}{h} \sqrt{\frac{2m^*}{U_m}} sBT}{\sin \left[\frac{2\pi^2}{h} \sqrt{\frac{2m^*}{U_m}} sBT \right]} \quad 2.66$$

Comme

$$\frac{aT}{\sin [aT]} = 1 + \frac{1}{6} a^2 T^2 + \frac{7}{360} a^4 T^4 + \dots \quad 2.67$$

une fois les valeurs numériques des constantes remplacées, on obtient

$$\frac{J(V,T)}{J(V,0)} = 1 + 3,206 \times 10^{-9} \frac{s^2}{U_m} T^2 + 7,195 \times 10^{-18} \frac{s^4}{U_m^2} T^4 + \dots \quad 2.68$$

Ici, $[s]$: Å et $[U_m]$: eV. De la dernière équation, tel que prévu ci-dessus, on voit que lorsque T tend vers zéro le courant tunnel devient indépendant de la température.

De la loi d'Ohm, on peut exprimer l'équation 2.68 en terme de résistance. Le résultat est représenté à la figure 2.13. On constate que même sur une large gamme de température, la dépendance thermique de la résistance des jonctions MIM associée à l'effet tunnel est

plutôt faible vis-à-vis la dépendance géométrique (c'est-à-dire la séparation interélectrode).

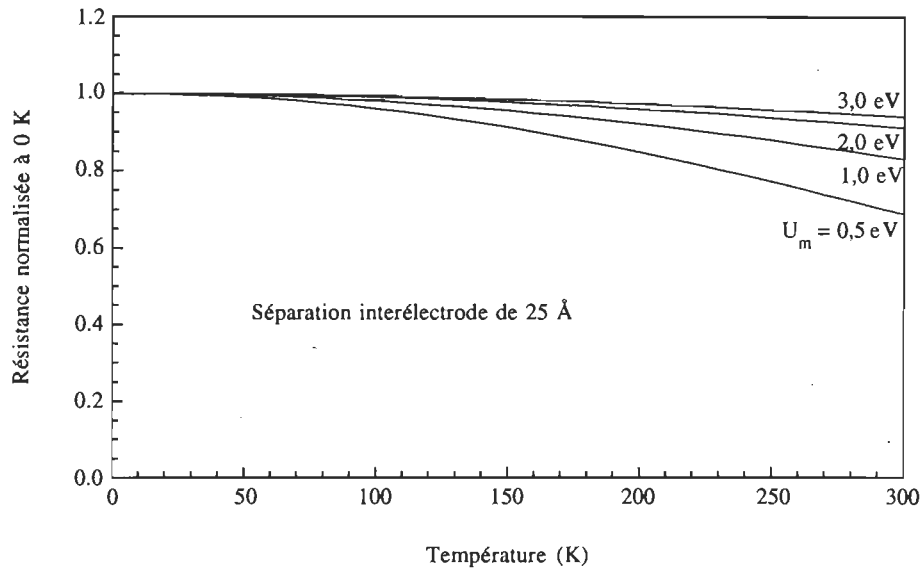


Figure 2.13 Dépendance thermique de la résistance d'une jonction MIM à effet tunnel

2.2.3 Effet tunnel en présence d'une électrode supraconductrice

Représentant le pilier de la nouvelle approche que nous proposons pour l'investigation de l'effet tunnel dans les couches organiques monomoléculaires, il est important de dire quelques mots à propos de l'effet tunnel en présence d'une électrode supraconductrice.

Le mécanisme fondamental de la supraconductivité, d'abord suggéré par Frohlich⁹⁷ et ensuite complété par Cooper⁹⁸, Bardeen et Schrieffer^{99,100}, concerne une interaction électron-électron *via* un échange de phonons virtuels. De nos jours, cette théorie est connue sous le nom de théorie BCS. Sommairement, un électron est influencé par les déformations du réseau cristallin (les phonons) induites par un autre électron. En termes de quasiparticules, ceci signifie qu'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 émet un phonon de vecteur d'onde \mathbf{Q} qui est ensuite absorbé par un autre électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 . Une étude détaillée de cette interaction à *distance* montre qu'elle peut être attractive si l'énergie du phonon émis est suffisamment petite et si les électrons considérés ont des moments cinétiques et des spins opposés. Les électrons ainsi couplés sont connus sous le nom de paire de Cooper.

La paire de Cooper représente un état lié de deux électrons. De manière similaire aux semiconducteurs ce couplage donne lieu à l'apparition d'une bande d'énergie interdite, de largeur 2Δ , autour du niveau de Fermi. Cette bande représente l'énergie à fournir pour briser l'interaction attractive de la paire de Cooper et du même coup détruire l'état supra-

conducteur. Au delà d'une certaine température, dite critique, l'agitation thermique fournit l'énergie requise et l'état supraconducteur disparaît. Pour une température voisine du zéro absolu, la théorie BCS prévoit¹⁰¹

$$2\Delta = 3,52 BT_c \quad 2.69$$

La figure 2.14 montre le diagramme spatio-énergétique d'une jonction à effet tunnel NIS, à 0 K, et en absence de champ magnétique. Notons l'importante modification de la densité d'états autour du niveau de Fermi lorsque l'état supraconducteur est en vigueur. Elle devient nulle à l'intérieur de la bande interdite, tandis qu'elle tend de façon asymptotique vers l'infini tout juste de part et d'autre de celle-ci. Aucun état n'est disponible dans la bande interdite.

La figure 2.15 montre l'allure typique de la caractéristique I - V des jonctions NIS à différentes températures. On comprend qu'à 0 K, si la différence de potentiel appliquée élève, ou abaisse, le niveau de Fermi de l'électrode normale (électrode non supraconductrice) à un niveau qui ne met pas vis-à-vis des états occupés et des états libres, aucun courant ne circule dans la jonction. Formellement cette condition s'écrit

$$|eV| > \Delta \quad \text{ou} \quad |V| > \frac{\Delta}{e} \quad 2.70$$

Lorsque $|V| < \Delta/e$, à cause de la bande d'états interdits de l'électrode supraconductrice, les électrons ne peuvent émerger du côté transmis. L'effet tunnel n'est pas permis et le courant reste nul.

Du côté de l'électrode normale, l'agitation thermique excite toujours un certain nombre d'électrons vers des niveaux qui sont au-dessus du niveau de Fermi par plus de Δ . En accord avec la distribution de Fermi-Dirac, ces niveaux sont d'autant plus peuplés que la température est élevée. Les électrons de ces niveaux peuvent atteindre ceux des états libres au-dessus de la bande interdite.

Lorsque la température est au delà de la température critique, l'état supraconducteur disparaît. Si on se restreint à l'application d'une faible tension, la densité d'états peut être considérée constante: celle du niveau de Fermi. La relation I - V est alors linéaire.

Au passage, notons que les paires de Cooper ont aussi la possibilité de faire l'effet tunnel. C'est l'effet Josephson.

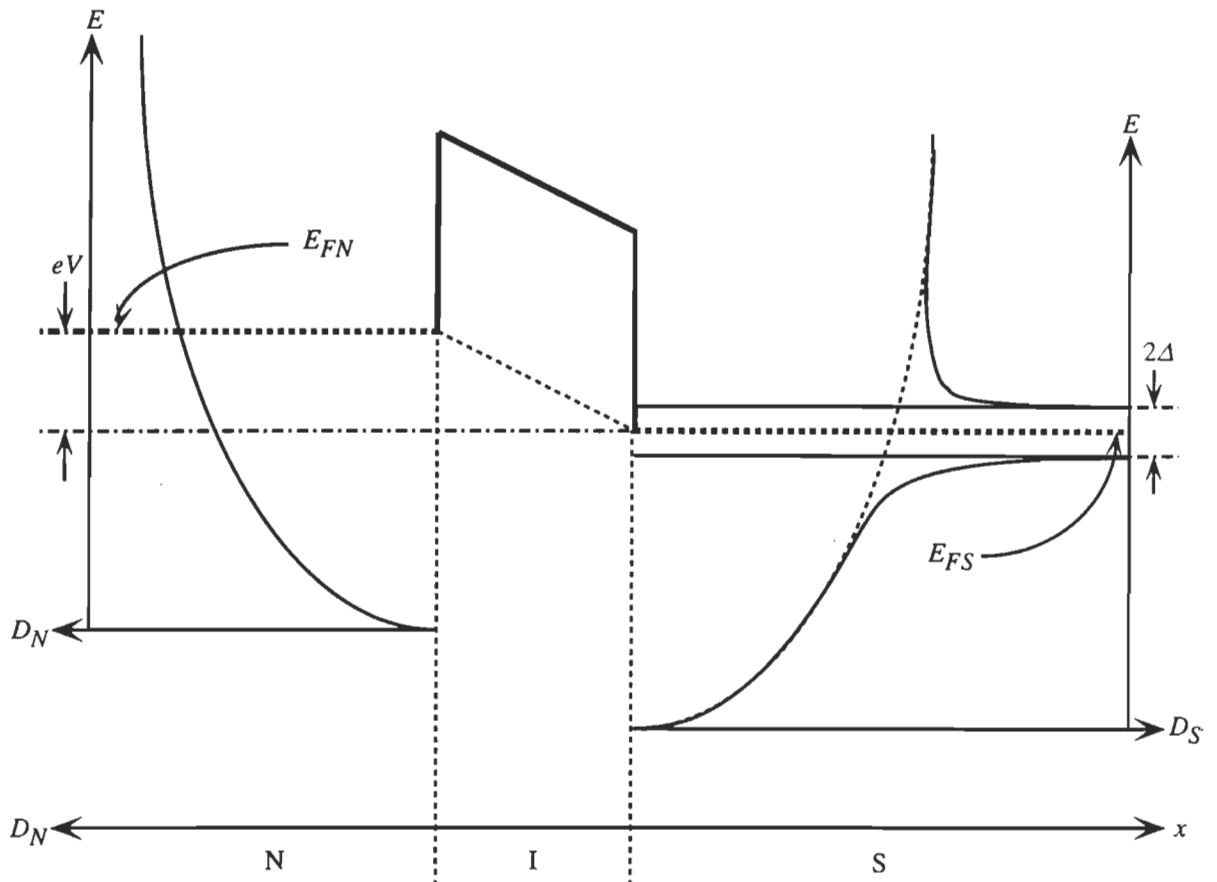


Figure 2.14 Structure spatio-énergétique des jonctions NIS, à 0 K, et en absence de champ magnétique

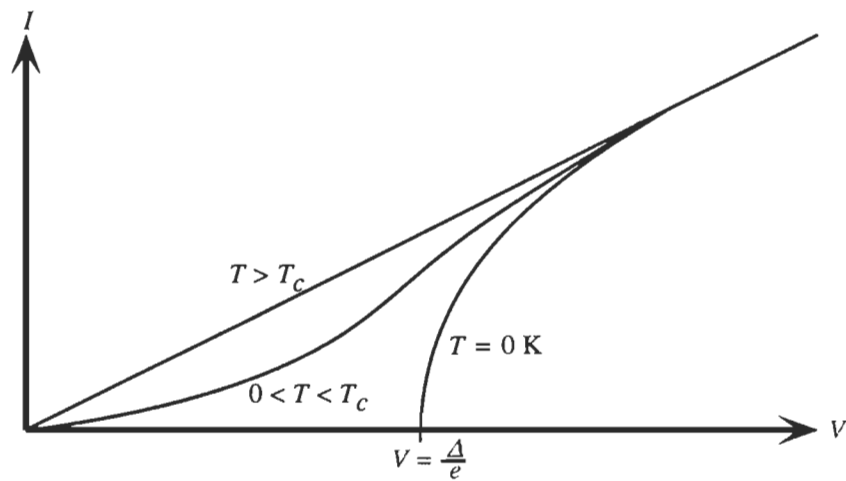


Figure 2.15 Courbe courant-tension caractéristique des jonctions NIS

2.3 COURANT TUNNEL INÉLASTIQUE DANS LES JONCTIONS MIM

2.3.1 Généralités

Nous l'avons relaté au chapitre précédent, la SETI est plus ou moins le fruit du hasard. Au moment de sa "découverte", on cherchait autre chose! On le sait maintenant, les pics et bandes apparaissant sur la courbe de deuxième dérivée de la caractéristique courant-tension d'une jonction MIM sont souvent provoqués par des impuretés "trappées" dans la jonction. L'idée de la SETI consiste donc à introduire volontairement des "impuretés" préalablement choisies. De toute évidence, dans le contexte de la présente thèse, on pense aux molécules d'intérêt biologique.

En termes d'effet tunnel, ces impuretés deviennent des centres de diffusion dynamique. Dans la mesure où les molécules sont réfractaires à la conduction électronique, ces molécules contribuent au profil de la barrière. Dans ce cas, elle sont partie intégrante de la barrière de potentiel.

On inclut les molécules d'intérêt à la jonction MIM une fois l'électrode de base oxydée et avant le dépôt de l'électrode complémentaire. Les détails concernant la préparation de telles jonctions MIM sont présentés au chapitre suivant.

Comme le montre le tableau 2.3, il n'y a toujours pas de formulation définitive établissant avec précision l'intensité des pics et bandes vibratoires. L'évaluation du courant tunnel inélastique est un sujet toujours en développement. Dans le cadre de cette thèse, nous ne sommes pas intéressés par l'intensité absolue des bandes observées.

À la section 2.1.5, nous avons montré comment les électrons subissant l'effet tunnel peuvent induire des transitions vibratoires moléculaires. Les fondements physiques à la base des mécanismes d'interaction des modèles les plus cités sont reportés à la section 2.3.3. Le lecteur est référé au tableau 2.3 pour une étude plus poussée des divers aspects théoriques en rapport avec la SETI. Pour le moment, nous limitons notre présentation aux aspects "pratiques" qui la concernent.

2.3.2 Spectroscopie par effet tunnel inélastique

En dominant les autres mécanismes de conduction, l'effet tunnel agit comme une sorte de filtre n'autorisant que la circulation des électrons subissant l'effet tunnel. Si tel n'est pas le cas, l'amalgame des divers mécanismes de conduction présents "brouille" la conduction. Il est alors difficile, voir impossible, d'attribuer les effets observés à tel ou tel mécanisme de conduction. Cette situation est similaire à la spectroscopie d'absorption en présence de mécanismes optiques qui, aux yeux du détecteur, font "disparaître" la lumière. La diffusion et la réflexion aux interfaces en sont des exemples. Nous comprenons mieux ces propos lorsqu'on connaît l'origine du signal inélastique mesuré.

2.3.2.1 Signal inélastique

Nous l'avons déjà mentionné, les électrons subissant l'effet tunnel ont accès à des régions de l'espace inaccessibles aux particules à comportement classique. En pensant en particulier au processus inélastique, on comprend que l'effet tunnel peut devenir source d'information spectroscopique. Comme le montre la figure 2.16, en cédant une partie de leur énergie aux molécules (centres de diffusion dynamique), les électrons subissant l'ETI émergent de la barrière à un niveau d'énergie plus bas que celui de l'état initial. *L'effet tunnel inélastique rend accessible des états quantiques disponibles du côté transmis et inaccessibles aux électrons subissant l'effet tunnel élastique à partir du même état initial.* Le transfert d'énergie de l'électron vers un centre de diffusion dynamique ouvre un nouveau "canal" de transition entre états.

Tableau 2.3 *Chronologie des formulations du courant tunnel inélastique*¹⁰²

Année	Chercheur(s)	Thème principal
1967	Scalapino et Marcus ¹⁰³	Dipôle permanent
1967	Duke, Silverstein et Bennet ¹⁰⁴	Excitation de modes collectifs
1968	Bennet, Duke, Silverstein ¹⁰⁵	Excitation de modes collectifs
1968	Lambe et Jacklevic ¹⁰⁶	Dipôle induit
1969	Davis et Duke ¹⁰⁷	Jonction MIS
1969	Appelbaum et Brinkman ¹⁰⁸	Seconde quantification de l'ETI
1970	Brailsford et Davis ^{109,110}	Méthode des états stationnaires
1970	Davis ¹¹¹	Jonctions MS
1971	Adler, Kreuzer, Wattamaniuk ¹¹²	Effet tunnel inélastique non linéaire
1971	Combescot ¹¹³	Système multiparticules hors équilibre
1971-72	Schattke, Brinker ^{114,115,116}	Matrice de diffusion « \mathcal{D} »
1972	Caroli, Combescot, Nozières et Saint-James ¹¹⁷	Interaction électron-phonon
1972	Duke, Kleiman et Stakelon ¹¹⁸	États quantiques délocalisés
1972	Yanson, Bogatina, Verkin et Shklyarevskii ¹¹⁹	Asymétrie des spectres tunnels
1974-79	Feuchtwang ¹²⁰⁻¹²⁴	Seconde quantification de l'ETI
1975	Bogatina ¹²⁵	Règles de sélection
1976	Kirtley, Scalapino et Hansma ¹²⁶	Charges partielles
1979	Kirtley et Soven ¹²⁷	Diffusion multiple
1980	Kirtley et Hall ¹²⁸	Orientation des molécules
1982	Hipps et Knochenmuss ¹²⁹	Migrations de charge
1982	Van Dijk et Modinos ¹³⁰	Évaluations numériques
1987	Bakhtizin, Valeyev et Kukharevko ¹³¹	Seconde quantification de l'ETI
1991	Neofotistos, Lake et Datta ¹³²	États stationnaires cinétiques
1992	Khondker et Alam ¹³³	États stationnaires cinétiques

Par le maintien d'une différence de potentiel entre les électrodes, on évacue les électrons du côté transmis au même taux qu'ils émergent de la barrière. Le canal de transition devient canal de conduction. Par convention, on parle de polarisation directe lorsque l'électrode de base est polarisée négativement.

Par l'imposition d'une tension électrique entre les électrodes on crée un champ électrique dans l'espace isolant. En les accélérant, ce champ procure de l'énergie aux électrons subissant l'effet tunnel. Si les électrons ne subissent aucune interaction, ils émergent de la barrière avec un gain d'énergie eV . Lorsque ce gain est suffisant, en induisant une tran-

sition inélastique, les électrons en transfèrent *une partie* aux centres de diffusion. La fréquence vibratoire étant f_c , la condition énergétique à satisfaire est

$$eV \geq hf_c \tag{2.71}$$

Comme les transitions sont quantifiées, à 0 K et lorsque la tension appliquée est inférieure à une valeur critique, V_c , donnée par

$$V_c = \frac{hf_c}{e} \tag{2.72}$$

la transition n'a pas lieu.

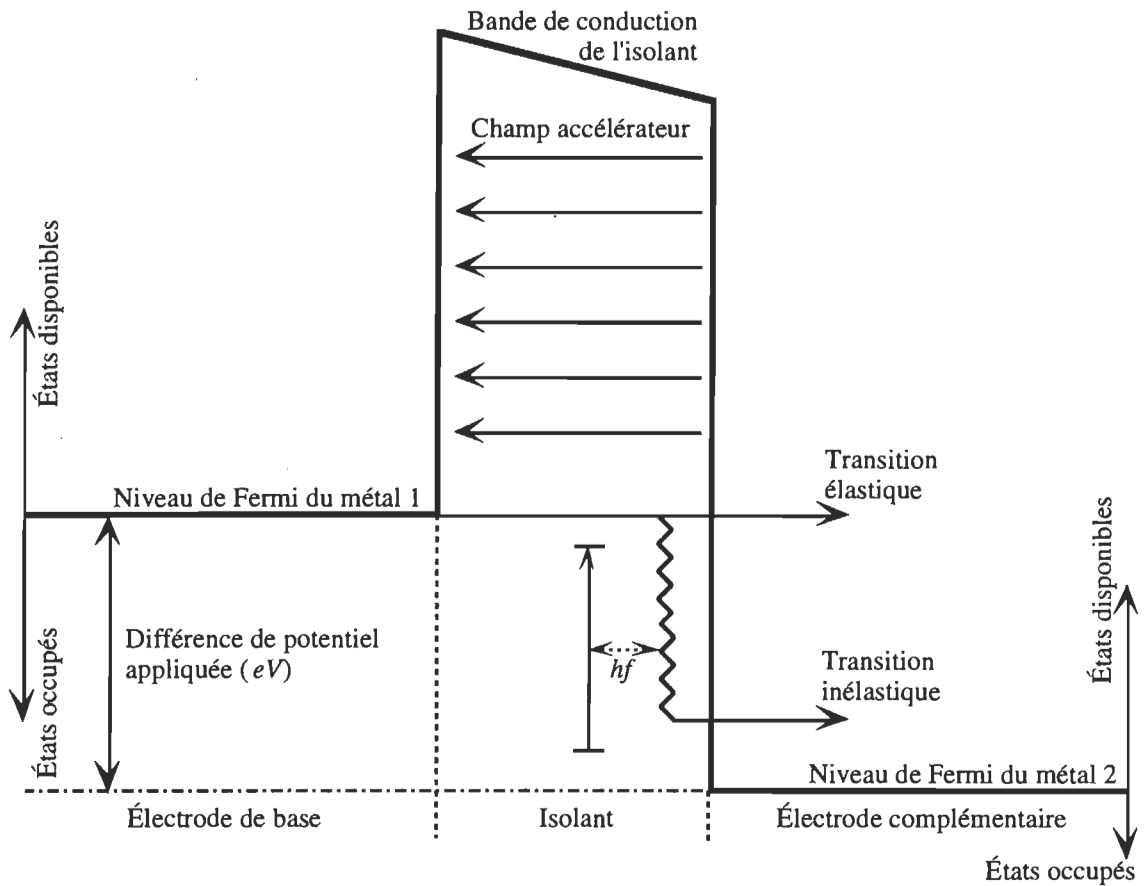


Figure 2.16 Structure spatio-énergétique des jonctions MIM à 0 K manifestant l'effet tunnel inélastique

La tension V_c est celle qui fournit tout juste assez d'énergie aux électrons pour que ceux-ci puissent induire la transition concernée. Pour $V < V_c$, l'électron subissant *virtuellement* l'effet tunnel inélastique se retrouve du côté transmis vis-à-vis des états occupés. La transition envisagée est donc *globalement* interdite. Même si les électrons ont toujours l'énergie nécessaire pour créer une excitation, c'est l'environnement qui détermine globalement si la transition a lieu ou pas.

Pour cette raison, la SETI est une spectroscopie dite «de seuil». Il s'agit d'un contexte «tout ou rien» qui change d'état à la tension critique, V_c . En polarisation directe, l'ouverture d'un canal inélastique n'est possible que lorsque les électrons *les plus énergiques* du côté incident peuvent atteindre les premiers états disponibles et libres du côté transmis, tout juste au-dessus du niveau de Fermi. Lorsque $V > V_c$, le nouveau canal de conduction se rajoute à celui déjà existant: la transition élastique. À V_c , le courant subit donc un accroissement brusque.

Évidemment, les molécules possèdent plusieurs modes vibratoires; chacun associé à une tension critique. En effectuant un balayage en tension, on excite ces modes successivement. Du même coup on obtient le spectre vibratoire de la molécule.

Malheureusement, environ 1% seulement des électrons traversent la barrière *via* le canal inélastique. Le changement de pente de la caractéristique $I-V$ est donc très faible. En général, trop faible pour permettre une localisation précise de V_c . Sur une courbe $I-V$, l'évaluation des fréquences vibratoires est alors très incertaine. Tel qu'illustré par les figures 1.6 et 1.7, du chapitre précédent, on accroît la visibilité de V_c en déterminant la deuxième dérivée de la caractéristique $I-V$.

Dans les prochaines sections nous présentons quelques facteurs importants affectant le signal inélastique; c'est-à-dire les spectres tunnels.

2.3.2.2 Asymétrie des spectres de la SETI

Assurément, les transitions inélastiques peuvent être induites quelle que soit la polarité de la tension appliquée aux électrodes. Cependant, selon le sens de cette polarité, l'intensité du signal inélastique diffère. En voici la raison.

En polarisation directe, parce que les centres de diffusion dynamique sont à proximité de l'électrode complémentaire, les électrons subissent l'effet tunnel inélastique *après* avoir accompli l'effet tunnel élastique. Le contraire est vrai en cas de polarisation inverse. Or, depuis le chapitre 2, nous savons que la probabilité de transmission est d'autant plus grande que l'énergie de la particule est élevée. Comme l'interaction inélastique abaisse l'énergie des électrons, une fois l'échange d'énergie accomplie, le reste de la traversée est plus difficile; donc moins probable. En polarisation inverse, subissant l'effet tunnel inélastique *avant* l'effet tunnel élastique, les électrons ont une probabilité de transmission réduite par rapport à ceux concernés par la polarisation directe. Le signal inélastique est donc différent selon la polarisation imposée. Il est maximisé lorsque l'électrode de base est négativement polarisée.

Notons que le raisonnement est paradoxal. En polarisation inverse, comment un électron peut-il céder de l'énergie qu'il ne possède pas? Cependant, la loi de conservation de l'énergie est soumise au principe d'incertitude. En conformité avec celle-ci, *les électrons sont autorisés à induire une excitation avant même d'avoir l'énergie suffisante*. Toutefois, le temps alloué au processus est d'autant plus court que la quantité d'énergie "empruntée" par l'électron pour la transition concernée est grande.

Rappelons-le, ce n'est que dans sa *globalité* que l'effet tunnel inélastique respecte la loi de conservation de l'énergie.

En résumé, *la nature même de l'effet tunnel favorise l'excitation des centres de diffusion dynamique situés près de l'électrode complémentaire.*

2.3.2.3 Effet de la température

Comme la SETI est une spectroscopie de seuil, de la figure 2.16 on comprend l'avantage à minimiser l'étalement thermique des électrons autour du niveau de Fermi. C'est-à-dire qu'on cherchera à minimiser la température de la jonction. Si tel n'est pas le cas, certains électrons auront l'énergie suffisante pour subir l'effet tunnel inélastique *avant même que la tension critique soit atteinte*. On comprend que plus la température est élevée, plus les bandes spectrales sont élargies et de faible intensité.

Dans le cas où les électrodes sont toutes deux à l'état normal, une transition idéalement représentée par un profil de Dirac se transforme en profil *similaire* au profil de Lorentz¹³⁴.

$$\frac{d^2I}{dV^2} \propto \frac{q^2}{BT} \left[e^l \frac{(l-2)e^l + (l+2)}{(e^l - 1)^3} \right] \quad 2.73$$

où

$$l \equiv \frac{q(V - V_c)}{BT} \quad 2.74$$

Dans ces équations, e représente la base du logarithme naturel (népérien) tandis que q désigne la charge de l'électron. La constante de proportionnalité dépend de paramètres moléculaires comme la pondération spectrale ou la force d'oscillateur, mais elle est indépendante de E et de T . La largeur à mihauteur de ce profil est

$$L = 5,4 BT \quad 2.75$$

Usuellement, les mesures sont faites dans l'hélium liquide à pression atmosphérique. La température est donc de 4,2 K. Dans ces conditions, la résolution spectrale est de 1,8 meV, c'est-à-dire environ 15 cm⁻¹. À 77 K, la résolution est de 35,9 meV, c'est-à-dire environ 289 cm⁻¹. Dans le contexte de la spectroscopie vibratoire, cette dernière résolution est largement inadaptée.

Finalement, remarquons qu'à très basse température, les molécules se trouvent dans l'état vibratoire fondamental. C'est pourquoi, le processus anti-Stokes de l'effet tunnel n'est pas observé en SETI.

2.3.2.4 Effet de la bande interdite

Il est simple de s'en rendre compte à partir des figures 2.14 et 2.16, la présence d'une bande d'énergie interdite au voisinage du niveau de Fermi de l'électrode supraconductrice introduit une surévaluation de la position spectrale d'une quantité Δ . En effet, il faut appliquer une "tension" $eV_c + \Delta$ afin que les électrons puissent induire une transition d'énergie eV_c . On doit donc corriger la position spectrale en soustrayant la valeur de Δ à la tension appliquée. Selon Giaever¹³⁵, pour une électrode de plomb, ce qui est le cas le plus fréquent en SETI, $2\Delta = 2,68 \pm 0,06$ eV, c'est-à-dire $2\Delta = 4.33 \pm 0,10 BT_c$.

2.3.3 Mécanismes d'interaction inélastique

Répetons-le, l'excitation de modes vibratoires est le processus inélastique qui attire exclusivement notre attention. À cause de son absence dans la littérature actuelle, notre objectif ici est de donner au lecteur *une image* de ce qui se passe dans la barrière durant l'interaction inélastique avec les oscillateurs moléculaires agissant en tant que centres de diffusion dynamique. En vue d'une étude plus quantitative, le lecteur est, encore une fois, référé au tableau 2.3.

Même dans l'état vibratoire fondamental les mouvements atomiques persistent. À cause de ces fluctuations, la perturbation est dépendante du temps. Les molécules agissent comme des perturbateurs dynamiques et l'effet tunnel inélastique peut être traité dans le cadre de la théorie des perturbations. L'essentiel des modèles théoriques de la SETI reposent sur le choix du potentiel perturbateur.

Dans le cas de spectroscopies optiques, ce sont les photons qui agissent en tant qu'élément perturbateur et instigateur des transitions. Or, la longueur d'onde associée aux photons visibles et infrarouges est largement supérieure aux dimensions moléculaires typiques. Nous pouvons considérer que les molécules baignent dans un champ électrique uniforme. Le caractère uni-axial de la perturbation induite par l'onde électromagnétique ne brise la symétrie de l'interaction que partiellement; dans la direction de polarisation du champ de l'onde incidente. Rattachée de près à la symétrie des perturbations induites, une analyse détaillée de cette situation conduit aux règles de sélection usuelles des spectroscopies optiques.

En remplaçant les photons par des électrons, on peut concevoir la SETI de manière analogue. Toutefois, une différence fondamentale persiste: la nature radiale du champ électrique porté par l'électron. Tous les modèles, présents et à venir, doivent tenir compte de cette condition.

De la nature des liaisons chimiques, certains atomes, en particulier l'hydrogène, une fois inclus dans une molécule, deviennent partiellement dénudés d'électrons. Ces atomes acquièrent une charge en partie positive. À l'inverse, les atomes ayant une forte affinité électronique se couvriront partiellement d'électrons.

Contrairement à l'onde électromagnétique, l'électron en interaction avec une molécule déplace les charges électriques dans toutes les directions, On comprend que l'électron peut exciter aussi bien des vibrations de déformations que d'étirements.

De plus, en exerçant un effet de marée électrostatique, la perturbation induite par l'électron brise *totalemment* l'éventuelle symétrie des modes vibratoires. Cette brisure de symétrie est d'autant plus prononcée que l'électron est à proximité des liaisons concernées.

A priori, on s'attend à ce que la théorie de la SETI conduise à des règles de sélection totalement différentes de celles associées aux spectroscopies optiques. C'est la raison pour laquelle on dit parfois que la SETI est sans règles de sélection. Comme on le verra bientôt, à cause de l'influence des électrodes métalliques *via* les forces d'images, cette affirmation n'est que partiellement juste.

En régime stationnaire, le champ électrique à la surface d'un conducteur est toujours orthogonal. Si tel n'était pas le cas, des charges de surface seraient en déplacement et par définition, le système ne serait pas en régime stationnaire.

Un électron à proximité d'une électrode métallique voit son champ électrique déformé. Il n'est plus parfaitement radial. En fait, on montre qu'il est isomorphe au champ créé par un dipôle. Tout se passe comme si l'électron se réfléchissait dans un miroir situé à la surface des conducteurs en changeant de signe; à l'instar de la main gauche qui devient droite et *vice versa*. Ainsi, dans le cas d'une collection de charges, l'effet d'un conducteur peut être remplacé par l'ensemble de ces charges et des "images" créées.

Même si ces modèles sont imparfaits, nous présentons ci-dessous ceux qui, à notre avis, sont les plus représentatifs de la réalité. C'est sur une base semi-quantitative qu'ils sont décrits.

2.3.3.1 Dipôle permanent

La première explication théorique de l'effet tunnel inélastique dans les jonctions MIM fut donnée par D. J. Scalapino et S. M. Marcus, un an après sa découverte en 1966. (tableau 2.3). Comme le modèle standard, cette théorie contient l'essentiel du mécanisme d'interaction de l'ETI.

Les charges partielles étant plus ou moins localisées sur les atomes, les liaisons moléculaires concernées prennent un caractère ionique. En caractérisant chacune par un dipôle, on définit l'approximation dipolaire. La figure 2.17 illustre l'approche due à Scalapino et Marcus.

Ces auteurs considèrent que les molécules sont beaucoup plus près de l'électrode complémentaire que de l'électrode de base. De plus ils assument qu'à cause de la couche d'oxyde, l'électrode de base se situe à une distance largement supérieure à la longueur de la liaison concernée. Seules les images dues à l'électrode complémentaire sont prises en compte. De plus, implicitement, ils assument aussi que la liaison est en contact avec l'électrode métallique.

Comme on peut le voir de la figure 2.17, dans la limite de cette hypothèse de travail, seules les composantes orthogonales de la liaison et son image demeurent. Elles s'additionnent vectoriellement de telle sorte que l'électron ressent l'effet, et agit sur, un dipôle $2\mu_{\perp}$. Ce renforcement du moment dipolaire conduit à une super-radiance bénéfique à la manifestation de l'ETI.

Cette condition s'ajoute à l'asymétrie spectrale favorisant l'excitation de centres de diffusion dynamique situés près de l'électrode complémentaire.

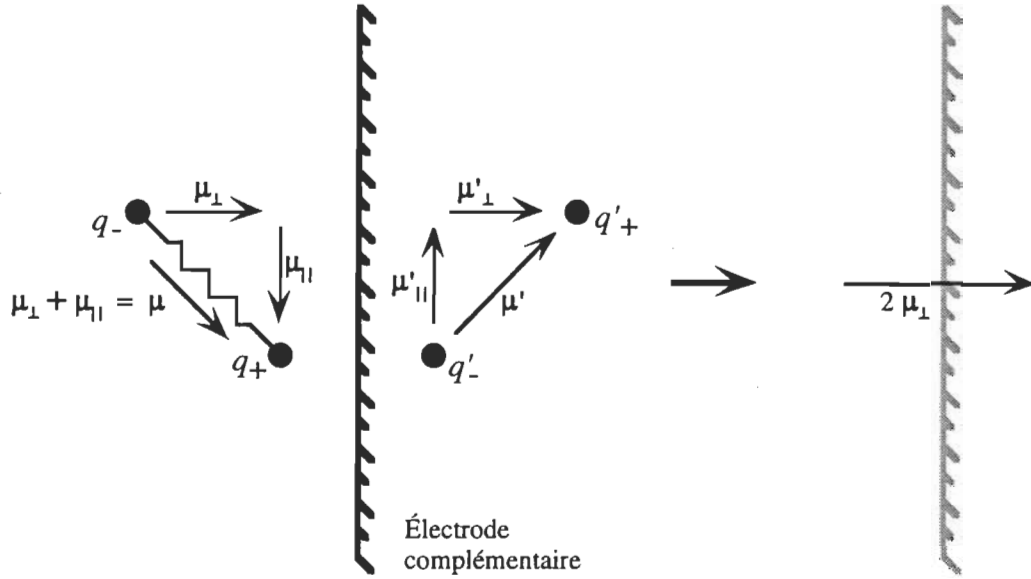


Figure 2.17 Modélisation des liaisons moléculaires selon Scalapino et Marcus (tableau 2.3)

Le dipôle $2\mu_{\perp}$ est la source du potentiel d'interaction, U_{int} . Lorsque la distance électron-dipôle est grande,

$$U_{int}(x) = 2e\mu_{\perp} \left[\frac{x}{(x^2 + d^2)^{3/2}} \right] \quad 2.76$$

Dans cette équation, d représente la composante de la séparation électron-dipôle parallèle à l'électrode. On s'attend à ce que cette approximation conduise à des résultats d'autant plus exacts que la portée effective de l'interaction électron-molécule est grande vis-à-vis la longueur des liaisons moléculaires.

Rappelons-le, traiter l'effet tunnel inélastique comme une perturbation, revient à calculer la contribution inélastique du courant tunnel à l'aide du taux de transition. À ce propos, la règle d'or de Fermi est d'une grande utilité.

$$\tau_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | v | i \rangle \right|^2 D(E) \quad 2.4$$

Or, on notera que la perturbation dipolaire décrite par l'équation 2.76 ne fait pas intervenir explicitement le temps. À cause du saut d'énergie de l'électron, cela peut paraître inconsistant avec la théorie des perturbations. Toutefois, on ne doit pas oublier que pendant l'interaction, l'énergie du centre de diffusion change aussi. Comme pour la molécule il s'agit d'un gain, globalement l'énergie du système reste inchangée. L'emploi d'une perturbation indépendante du temps paraît justifiée. Il est malheureux que Scalapino et Marcus ne développent pas cet aspect.

Dans le contexte des jonctions MIM et dans le cadre de la condition quasiclassique (approximation WKB), l'élément de matrice décrivant la transition inélastique est donné par¹³⁶

$$\langle f | v | i \rangle \propto e^{-\int_{x_o}^{x_s} \sqrt{2m [U(x) + U_{int}(x) - E] / \hbar} dx} \quad 2.77$$

À un facteur 2 dans l'exposant, telle qu'exprimée par 2.32, on reconnaît la probabilité de transmission des barrières respectant la condition quasiclassique. Dans la mesure où l'interaction électron-dipôle est à longue portée, le potentiel varie lentement. L'emploi de la condition quasiclassique paraît justifié. Ici encore, il est regrettable que Scalapino et Marcus n'aient pas présenté d'arguments quantitatifs à cet effet.

Ces auteurs évaluent la contribution inélastique du courant tunnel, I_i , en assumant U_{int} très petit vis-à-vis $(U - E)$. Pour un profil de barrière rectangulaire, Lambe et Jacklevic l'écrivent comme suit¹³⁷

$$I_i = n \left[\frac{dI}{dV} \right]_0 \left[\frac{4\pi m e}{\hbar^2 U_m} \right] \ln \left| \frac{s}{d_o} \right| \sum_c | \langle c | \mu_{\perp} | 0 \rangle |^2 \times \int D(E) D(E + eV - hf_c) f(E) [1 - f(E + eV - hf_c)] dE \quad 2.78$$

Le terme $[dI/dV]_0$ représente la valeur de la courbe de première dérivée à $V = 0$ V.

Le paramètre d_o a été introduit par Scalapino et Marcus pour conserver la validité de l'approximation dipolaire. Il caractérise la portée *minimale* de l'interaction inélastique dipolaire. Ceci suppose que les électrons passant à une distance des dipôles inférieure à d_o n'ont aucune contribution au signal inélastique! Or, *a priori*, on s'attend à ce que les électrons aient une interaction d'autant plus intense avec les dipôles qu'ils en sont près; d'où une contribution plus importante au signal inélastique. Toutefois, parce que d_o exerce son influence *via* un logarithme, son effet est amoindri. L'utilité du présent modèle est préservée tant que la portée *effective* de l'interaction inélastique reste supérieure à ce paramètre.

Comme la SETI est une spectroscopie de seuil, on doit tenir compte des canaux de conduction préalablement ouverts par les électrons ayant plus que l'énergie nécessaire à l'excitation des transitions de plus faible énergie que eV . Dans 2.78, la sommation prend

en compte l'ensemble des modes (tensions critiques) simultanément excités à basse température; c'est-à-dire à partir de l'état vibratoire fondamental $|0\rangle$. Alors, la limite de cette sommation dépend de la gamme spectrale envisagée.

Comme on s'intéresse aux dérivées du courant, il n'est pas nécessaire de procéder à l'intégration. Dans la limite d'une très basse température, et dans la mesure où la densité d'états est supposée constante autour des niveaux de Fermi, ce qui suppose que les électrodes ne sont pas supraconductrices, on obtient.

$$\frac{dI}{dV} = n \left[\frac{dI}{dV} \right]_0 \left[\frac{4\pi m e^2}{\hbar^2 U_m} \right] \ln \left| \frac{s}{d_0} \right| \sum_c | \langle c | \mu_{\perp} | 0 \rangle |^2 S(eV - hf_c) \quad 2.79$$

Soulignons que pour cette dérivation, sans donner d'explication, Lambe et Jacklevic affirment que la densité d'états des métaux non supraconducteurs s'identifie à l'unité. C'est la raison pour laquelle $D(E)$ ne figure pas dans l'équation 2.79. Cette assertion ne nous apparaît pas totalement justifiée et reste obscure. Nous n'y voyons aucun autre avantage qu'une forme de normalisation de la conductance dynamique.

En supposant les valeurs types des jonctions MIM, Scalapino et Marcus trouvèrent que le changement de conductance associé à une transition inélastique est de l'ordre d'une partie dans cent. Cette valeur est en parfait accord avec l'expérience.

Le calcul de la seconde dérivée est direct et donne

$$\frac{d^2 I}{dV^2} = n \left[\frac{dI}{dV} \right]_0 \left[\frac{4\pi m e^3}{\hbar^2 U_m} \right] \ln \left| \frac{s}{d_0} \right| \sum_c | \langle c | \mu_{\perp} | 0 \rangle |^2 \delta(eV - hf_c) \quad 2.80$$

Remplacée par un profil de raie naturel, comme celui de Lorentz, la fonction de Dirac de cette équation serait plus représentative de la réalité.

Au moins, deux conclusions importantes se dégagent de 2.80.

- 1 *Cette équation contient les mêmes éléments de matrice, représentatifs des moments de transitions dipolaires de la spectroscopie IR: $\langle c | \mu_{\perp} | 0 \rangle$. C'est-à-dire, la variation du moment dipolaire en fonction des coordonnées internes. La SETI offre la possibilité d'observer les mêmes modes que ceux observés en spectroscopie IR.*
- 2 *Seule la composante orthogonale du moment dipolaire figure dans l'élément de matrice. Lorsque μ_{\perp} est nul, aucune transition inélastique n'est possible. En faisant référence à la figure 2.17, il s'agit là d'une règle de sélection "orientationnelle". En effet, si la liaison est*

parallèle au plan de l'électrode, la composante perpendiculaire du moment dipolaire est inexistante. Le canal inélastique ne peut être ouvert. Du même coup, la seconde dérivée est nulle.

La règle de sélection orientationnelle peut être utilisée afin d'obtenir certaines informations à propos de l'orientation que prennent les molécules dans la barrière. Nous l'avons fait au chapitre précédent au moment de présenter le spectre de l'acide benzoïque (figure 1.9).

L'électrode complémentaire impose le retour partiel d'une symétrie axiale. Au proche voisinage de l'électrode, les liaisons baignent dans un champ plutôt uniforme. C'est la symétrie de ce lieu qui entraîne la règle de sélection orientationnelle.

On comprend que cette règle de sélection n'est que partielle. Elle ne vaut que dans la mesure où la liaison concernée est en contact avec l'électrode complémentaire. Plus la liaison chimique est éloignée de l'électrode, moins la symétrie du lieu est prononcée. Petit à petit, la condition de symétrie se relâche et la règle de sélection prend un caractère partiel. Il est regrettable que ce sujet ne soit pas plus débattu.

Dans le contexte de la biophysique, on s'intéresse souvent à des molécules dont la taille est considérable vis-à-vis la longueur d'une liaison chimique type. De telles considérations devraient être prises en compte. Pour les liaisons éloignées de l'électrode complémentaire, les dipôles réels et leurs images restent séparés. Les moments dipolaires n'étant pas des vecteurs glissants, l'addition vectorielle ne peut plus se faire. Pour conserver la validité du présent modèle, on doit envisager des mécanismes d'excitation multipolaires. Toutefois, ce relâchement de la règle de sélection est d'autant plus faible que la portée effective des électrons est grande vis-à-vis la séparation électrode-molécule.

Parce que rien ne s'oppose à ce que chaque charge partielle ait une norme (valeur absolue) différente de sa voisine, un deuxième effet diminue l'impact de la règle de sélection orientationnelle. Comme le montre la figure 2.18, dans le cas d'une liaison de charges asymétriques, un moment dipolaire *perpendiculaire* à la surface de l'électrode en résulte. Même pour une liaison totalement parallèle, l'asymétrie de charge crée un dipôle résiduel avec lequel peuvent interagir les électrons. Cette situation est d'autant plus importante que la portée d'interaction évoquée ci-dessus se fait sentir jusqu'à une importante distance.

On comprend que si la liaison fait un angle avec la surface de l'électrode, le dipôle résultant ressenti par l'électron, est formé de deux contributions; une due à l'orientation, l'autre à l'asymétrie. Bref, la règle de sélection orientationnelle n'est pas totale. Pire, *a priori*, selon l'angle de la liaison, il est même possible que ces deux contributions s'opposent mutuellement. *On ne peut pas affirmer que les liaisons orthogonales à l'électrode sont toujours représentées par des bandes spectrales plus intenses que si elles s'y présentent parallèlement.*

Plusieurs critiques peuvent être adressées au modèle du dipôle permanent. Par exemple, pour être plus rigoureux, on devrait prendre en compte les images dues aux deux

électrodes. C'est-à-dire qu'on doit considérer, comme deux miroirs se faisant face, les images des images: les images multiples. Le nombre de réflexions à prendre en compte est fonction de la conductivité des électrodes.

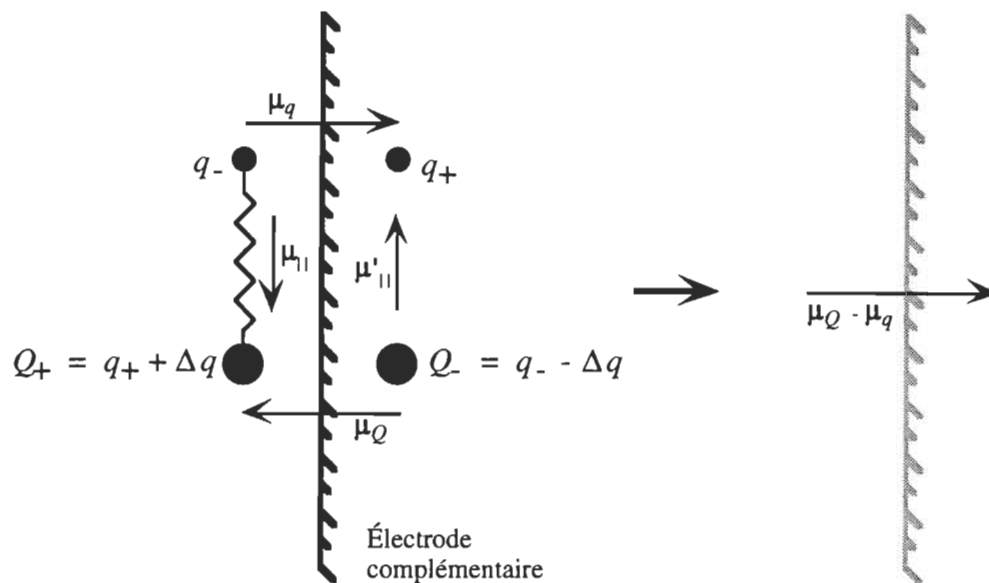


Figure 2.18 Génération d'un moment dipolaire orthogonal dû à l'asymétrie des liaisons chimiques

De plus, ne supportant aucun dipôle, dans le cadre du présent modèle les liaisons ayant un caractère ionique nul, ne peuvent être détectées par la SETI. Or, l'expérience montre que tel n'est pas le cas. Tout n'est pas pris en compte dans le modèle du dipôle permanent. C'est ainsi que le modèle du dipôle induit voit le jour.

2.3.3.2 Dipôle induit

Quelques mois après la parution du modèle de Scalapino et Marcus, J. Lambe et R. C. Jacklevic introduisirent la polarisabilité moléculaire comme autre mécanisme d'interaction inélastique (tableau 2.3).

À proximité d'une molécule, l'électron y induit des dipôles avec lesquels il interagit de manière analogue à un dipôle permanent. En prenant en compte les forces d'images du dipôle *et celle de l'électron*, Lambe et Jacklevic écrivent

$$U_{int}(x) = -4e^2\alpha \left[\frac{x^2}{(x^2 + d^2)^3} \right] \quad 2.81$$

Cependant, seule l'influence de l'électrode complémentaire est considérée. La polarisabilité est traitée par ces auteurs comme une grandeur scalaire. En général, elle est tensorielle. Le traitement formel est tout à fait similaire à celui présenté pour le modèle précédent. Cette fois, le résultat important est

$$\frac{d^2I}{dV^2} \propto \sum_c |\langle c|\alpha|0\rangle|^2 \delta(eV - hf_c) \quad 2.82$$

Cette équation contient les mêmes éléments de matrice représentatifs des moments de transition induits, propres à la spectroscopie Raman: $\langle c|\alpha|0\rangle$, c'est-à-dire, la variation de la polarisabilité en fonction des coordonnées internes. *La SETI offre la possibilité d'observer à la fois les modes vibratoires IR et R sur le même spectre.*

Ici encore, à cause de l'interaction à longue distance demandée par l'approximation dipolaire, on peut questionner l'utilité pratique de ce modèle. Comme pour le modèle du dipôle permanent, il est d'autant plus viable que la portée *effective* de l'interaction inélastique reste supérieure à la longueur des liaisons chimiques.

2.3.3.3 Charge partielle

Dix ans après la "découverte" de la SETI, le modèle des charges partielles, à notre avis le meilleur à ce jour, fit son apparition (tableau 2.3). Il est dû à J. Kirtley, D. J. Scalapino, et P. K. Hansma.

Comme le montre la figure 2.19, au lieu d'associer un moment dipolaire à chaque liaison moléculaire, ces auteurs considèrent la répartition des charges partielles *dans sa globalité*. Ayant égard à l'interaction coulombienne directe entre les charges partielles et l'électron, on s'affranchit de l'approximation dipolaire. Les interactions à courte portée peuvent alors être prises en compte.

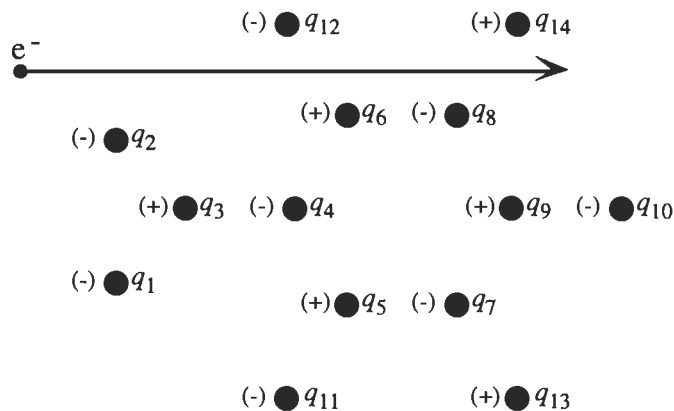


Figure 2.19 Modélisation des liaisons moléculaires selon Kirtley, Scalapino et Hansma (tableau 2.3)

Dans un contexte tridimensionnel, le potentiel produit par la molécule s'écrit

$$U(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{eq_i}{|\mathbf{R}_e - \mathbf{R}_i|} \quad 2.83$$

L'indice i identifie les charges partielles et e l'électron. Comme la perturbation vient des fluctuations de position, $\delta\mathbf{R}$, des charges partielles, en prenant en compte les images multiples produites par les électrodes *et la position* de celles-ci dans la barrière, on obtient

$$U_{int} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_i \frac{eq_i}{\varepsilon} \delta\mathbf{R}_i \cdot \nabla_i \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_e - \mathbf{R}_i - 2j\mathbf{s}_i|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_e - \mathbf{R}_i - (2js - x_i)\mathbf{i}|} \right] \quad 2.84$$

La permittivité diélectrique a été incluse pour tenir compte de la nature de l'isolant. Sa valeur est celle du domaine IR.

Pour le reste du développement, les auteurs font appel à la condition quasiclassique. Malgré cette approximation, et on peut s'y attendre, du point de vue formel il y a un prix à payer pour s'affranchir de l'approximation dipolaire. En effet, les éléments de matrice auxquels arrivent Kirtley, Scalapino et Hansma sont d'une extrême lourdeur. Pas moins de 15 paramètres répartis dans une trentaine de termes! En conséquence, nous ne reproduisons pas l'expression de la deuxième dérivée de la courbe I - V . Nous nous limitons aux conclusions les plus importantes.

Comme les théories précédentes, avec une intensité qui est du même ordre de grandeur que ce que l'expérience montre, le présent modèle prévoit possible l'observation des modes IR et R sur le même spectre. De plus, cette théorie prévoit la *possibilité d'observer des modes optiques interdits en infrarouge, Raman et spectroscopie visible*. Ce fait est expérimentalement vérifié¹³⁸. Cette possibilité est une conséquence directe de la brisure de symétrie totale imposée, sauf à proximité des électrodes, par la nature radiale du champ électrique des électrons.

À cause d'une différence d'inertie entre les électrons et les noyaux atomiques, durant la mise en oscillation des liaisons moléculaires les charges partielles portées par les atomes sont modifiées de manière périodique. Il est alors possible d'apporter un raffinement supplémentaire au modèle des charges partielles. Pendant que les molécules vibrent, les charges migrent constamment entre les atomes. C'est le modèle des migrations de charge.

2.3.3.4 Migration de charge

Ce modèle est apparu six ans après le modèle des charges partielles (tableau 2.3). Il est dû à K. W. Hipps et R. Knochenmuss.

Essentiellement, ce modèle se résume à ne plus traiter les charges partielles comme des constantes. De la série de Taylor

$$q_i = (q_i)_0 + \delta q_i + \dots \quad 2.85$$

Le couplage est établi avec les vibrations moléculaires par

$$\delta q_i = \sum_{j \neq i} \delta \mathbf{R}_j \cdot (\nabla_j q_i)_o \quad 2.86$$

Ce nouveau mécanisme d'interaction conduit à des intensités de quelques fois supérieures à ce que prévoit le modèle de charges partielles. Il s'agit là de la principale conclusion issue de ce modèle.

Avant de clore la section sur les mécanismes d'interaction, nous voulons formuler une dernière remarque à propos du champ électrique statique créé par l'imposition d'une différence de potentiel.

Lorsque le champ statique devient suffisamment intense, il entre en "compétition" avec le champ porté par l'électron. Les molécules ressentent ces deux champs. Or, le champ statique se situe entre 5×10^7 et 5×10^8 V/m. Dans un milieu de constante diélectrique 5, le champ électronique atteint 1×10^8 V/m à 17 Å de l'électron. Alors, les perturbations dues au champ statique sont d'autant plus faibles que la portée effective du mécanisme d'interaction est largement inférieure à cette valeur. *A contrario*, la perturbation statique doit avoir des conséquences non négligeables. Par exemple, entraîner les liaisons moléculaires en comportement vibratoire non linéaire.

D'autre part, dans le cadre de l'approximation dipolaire, la distance d'interaction doit demeurer aussi grande que possible vis-à-vis la longueur moyenne des liaisons chimiques: environ 1,5 Å dans le cas de molécules organiques. Par conséquent, sans que la perturbation statique se manifeste, entre 1,5 et 17 Å, la marge de manoeuvre allouée au modèle dipolaire est plutôt mince.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 2

- 1 J. E. Lilienfeld, *Z. Physik* **23**, 506 (1922)
- 2 J. R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **31**, 66 (1928)
- 3 R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A119**, 173 (1928)
- 4 G. Gamow, *Z. Physik* **51**, 204 (1928)
- 5 R. W. Gurney, E. U. Condon, *Nature* **122**, 439 (1928)
- 6 O. K. Rice, *Phys. Rev.* **34**, 1451 (1929)
- 7 J. Frenkel, *Phys. Rev.* **36**, 1604 (1930)
- 8 C. Zener, *Proc. Roy. Soc. (London)* **145**, 523 (1934)
- 9 E. W. Müller, *Z. Physik* **106**, 541 (1937)
- 10 A. G. Chynoweth, K. G. McKay, *Phys. Rev.* **106**, 418 (1957)
- 11 L. Esaki, *Phys. Rev.* **109**, 603 (1958)
- 12 L. V. Keldysh, *Soviet Phys. JETP* **6**, 763 (1958)
- 13 E. O. Kane, *J. Appl. Phys.* **32**, 83 (1961)
- 14 I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960)
- 15 J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961)
- 16 W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **123**, 85 (1961)
- 17 M. H. Cohen, L. M. Falicov, J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 316 (1962)
- 18 B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251, (1962)
- 19 P. W. Anderson, A. H. Dayem, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 95 (1964)
- 20 J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 200 (1963)
- 21 M. D. Fiske, *Rev. Modern Physics* **36**, 221 (1964)
- 22 R. C. Jacklevic, J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1139 (1966)
- 23 C. Lea, R. Gomer, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 804 (1970)
- 24 J. W. Gadzuk, E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 92 (1971)

- 25 P. N. Roy, P. N. Singh, D. K. Roy, *Phys. Lett.* **63A**, 81 (1977)
- 26 G. Binning, H. Roher, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys Lett.* **40**, 178 (1981)
- 27 F. Capasso, S. Datta, *Physics Today*. **February**, 1 (1990)
- 28 H. Grabert, P. Olschowski, U. Weiss, *Phys. Rev. B* **36**, 1931 (1987)
- 29 B. Müller, N. Takigawa, *Annals of Physics* **173**, 163 (1987)
- 30 R. Silbey, R. A. Harris, *J. Phys. Chem.* **93**, 7062 (1989)
- 31 V. N. Ermakov, *Thin Solid Films* **182**, 297 (1989)
- 32 H. H. Gröbke, *Infrared Phys.* **30**, 307 (1990)
- 33 J. W. Wu, A. V. Nurmikko, *Phys. Rev. B* **37**, 2711 (1988)
- 34 G. J. Clerk, B. H. J. McKellar, *Phys. Rev. C* **41**, 1198 (1990)
- 35 A. Tanaka, A. Sakurai, *Prog. Theor. Phys.* **76**, 999 (1986)
- 36 J. D. Brown, *Phys. Rev. D* **41**, 1125 (1990)
- 37 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3^{ième} édition, Freeman, New York (1986)
- 38 D. K. Roy, *Quantum Mechanical Tunneling and its Applications*, World Scientific Publishing, Singapore (1986)
- 39 A. Sommerfeld, *Z. Physik* **47**, 1 (1928)
- 40 J.-M. Lévy-Leblond, F. Balibard, *Quantique: Rudiments*, InterEdition-CNRS, Paris (1984)
- 41 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris (1988)
- 42 P. J. Georges, thèse de doctorat (Ph. D.): *Tunnelling in Esaki junctions* (sic), I. I. T. Delhi, (1974)
- 43 P. N. Roy, P. N. Singh, D. K. Roy, *Phys. Lett.* **63A**, 81 (1977)
- 44 D. K. Roy, *Quantum Mechanical Tunneling And Its Applications*, World Scientific Publishing, Singapour (1986)
- 45 L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mécanique Quantique*, 3^{ième} édition, Mir, Moscou (1975)
- 46 D. Blokhintsev, *Principes de mécanique quantique*, MIR, Moscou (1981)

- 47 L. V. Keldysh, *Soviet. Phys. - Solid State* **4**, 2265 (1963)
- 48 Cette appellation est limitée au cadre de la présente thèse.
- 49 R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics*, 2^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York (1985)
- 50 D. Blokhintsev, *Principes de mécanique quantique* MIR, Moscou (1981)
- 51 Voir l'important commentaire à la fin de la section 2.1.4.2.
- 52 A. Léger, J. Klein, M. Belin, D. Défourneau, *Solid State Comm.* **11**, 1331 (1972)
- 53 H. Lüth, U. Roll, S. Ewert, *Phys. Rev. B* **18**, 4241 (1978)
- 54 A. H. Dayem, R. J. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 246 (1962)
- 55 W. E. Hagston, *J. Phys. C* **9**, 647 (1976)
- 56 E. Guyon, *La Recherche juillet-août*, 618 (1975)
- 57 R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics*, 2^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York (1985)
- 58 Cette appellation est limitée au cadre de la présente thèse.
- 59 M. V. Klein, T. E. Furtak, *Optics*, 2^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York (1986)
- 60 B. A. E. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, New York (1991)
- 61 A. Modinos, G. C. Aers et B. V. Paranjape, *Phys Rev. B* **19**, 3996 (1979)
- 62 A. Sommerfeld, *Z. Physik* **47**, 1 (1928)
- 63 J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **35**, 2472 (1964)
- 64 K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969)
- 65 Nous ne présentons ici que les contributions d'origine. Les livres et articles de revue sont omis.
- 66 J. Frenkel, *Phys. Rev.* **36**, 1604 (1930)
- 67 A. Sommerfeld, H. Bethe, dans *Handbüch der Physik* volume 24, tome 2, page 450, Springer Verlag (Éd.: H. Gieger et K. Schell), Berlin (1933)

- 68 R. Holm, *J. Appl. Phys.* **22**, 569 (1951)
- 69 E. L. Murphy, R. H. Good Jr, *Phys. Rev.* **102**, 1464 (1956)
- 70 J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961)
- 71 W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **123**, 85 (1961)
- 72 M. H. Cohen, L. M. Falicov, J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 316 (1962)
- 73 R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1177 (1962)
- 74 J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963)
- 75 C. K. Chow, *J. Appl. Phys.* **34**, 2599 (1963)
- 76 J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 2581 (1963)
- 77 J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **35**, 2655 (1964)
- 78 C. K. Chow, *J. Appl. Phys.* **36**, 559 (1965)
- 79 C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, D. Saint-James, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 916 (1971)
- 80 C. Caroli, R. Combescot, D. Lederer, P. Nozieres, D. Saint-James, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2598 (1971)
- 81 A. Modinos, G. C. Aers et B. V. Paranjape, *Phys Rev. B* **19**, 3996 (1979)
- 82 Traduction de l'auteur de «quantum size effects»
- 83 N. M. Miskovsky, P. H. Cutler, T. E. Feuchtwang, A. A. Lucas, *Appl. Phys. A* **27**, 139 (1982)
- 84 B. Mitrovic, *Solid State Commun.* **82**, 107 (1992)
- 85 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ème} édition, Bordas, Paris (1983)
- 86 E. C. Teague, *J. Res. National Bureau of Standards* **91**, 171 (1986)
- 87 G. I. Yepifanov, Yu. A. Moma, *Introduction to Solid-State Electronics* Mir, Moscou (1984): section 8.2
- 88 P. J. Price, J. M. Radcliffe, *IBM Journal* , 364 (Octobre 1959)
- 89 T. E. Hartman, *J. Appl. Phys.* **35**, 3283 (1964)

- 90 D. R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen, London, (1967)
- 91 W. F. Brinkman, R. C. Dynes, J. M. Rowell, *J. Appl. Phys.* **41**, 1915 (1970)
- 92 D. V. Geppert, *J. Appl. Phys.* **34**, 490 (1963)
- 93 A. Sommerfeld, H. Bethe, dans *Handbuch der Physik*, volume 24/2, (Éd.: H. Geiger, K. Scheel), Springer, Berlin (1933)
- 94 R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1177 (1962)
- 95 K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969)
- 96 K. Knorr, J. D. Leslie, *Solid State Comm.* **12**, 615 (1973)
- 97 H. Frohlich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950)
- 98 L. N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956)
- 99 J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957)
- 100 J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- 101 A. Isihara, *Condensed Matter Physics*, Oxford University Press, New York (1991)
Empiriquement, pour le plomb, on a plutôt $2\Delta = 4,33 BT_c$ [I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464 (1960)]
- 102 Nous ne présentons ici que les contributions d'origine. Les livres et articles de revue sont omis.
- 103 D. J. Scalapino, S. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 459 (1967)
- 104 C. B. Duke, S. D. Silverstein, A. J. Bennett, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 315 (1967)
- 105 A. J. Bennett, C. B. Duke, S. D. Silverstein, *Phys. Rev.* **176**, 969 (1968)
- 106 J. Lambe, R. C. Jacklevic, *Phys. Rev.* **165**, 821 (1968)
- 107 L. C. Davis, C. B. Duke, *Phys. Rev.* **184**, 764 (1969)
- 108 J. A. Appelbaum, W. F. Brinkman, *Phys. Rev.* **186**, 464 (1969)
- 109 D. D. Brailsford, L. C. Davis, *Phys. Rev. B* **2**, 1708 (1970)
- 110 L. C. Davis, *Phys. Rev. B* **2**, 1714 (1970)

- 111 L. C. Davis, *Phys. Rev.* **2**, 4943 (1970)
- 112 J. G. Adler, H. J. Kreuzer, W. J. Wattamaniuk, *Phys. Rev Lett.* **27**, 185 (1971)
- 113 R. Combescot, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2611 (1971)
- 114 G. K. Brinker, W. Schattke, *Phys. Lett.* **36A**, 163 (1971)
- 115 W. Schattke, G. K. Brinker, *Z. Physik.* **252**, 12 (1972)
- 116 W. Schattke, G. K. Brinker, *Z. Physik.* **256**, 185 (1972)
- 117 C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres et D. Saint-James, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 21 (1972)
- 118 C. B. Duke, G. G. Kleinman, T. E. Stakelon, *Phys. Rev. B* **6**, 2389 (1972)
- 119 I. K. Yanson, N. I. Bogatina, B. I. Verkin, O. I. Shklyarevskii, *Soviet Phys. JETP* **35**, 540 (1972)
- 120 T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev. B* **10**, 4121 (1974)
- 121 T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev. B* **10**, 4135 (1974)
- 122 T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev. B* **12**, 3979 (1975)
- 123 T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev. B* **13**, 517 (1976)
- 124 T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev. B* **20**, 430 (1979)
- 125 N. I. Bogatina, *Opt. Spectrosc.* **38**, 43 (1975)
- 126 J. Kirtley, D. J. Scalapino, P. K. Hansma, *Phys. Rev. B* **14**, 3177 (1976)
- 127 J. Kirtley, P. Soven, *Phys. Rev. B* **19**, 1812 (1979)
- 128 J. Kirtley, J.T. Hall, *Phys. Rev. B* **22**, 848 (1980)
- 129 K. W. Hipps, R. Knochenmuss, *J. Phys. Chem.* **86**, 4477 (1982)
- 130 W. Van Dijk, A. Modinos, *Surf. Sci.* **114**, 642 (1982)
- 131 R. Z. Bakhtizin, V. G. Valeyev, Yu. A. Kukharenko, *J. Physique* **11**, C6-21 (1987)
- 132 G. Neofotistos, R. Lake, S. Datta, *Phys. Rev. B* **43**, 2442 (1991)
- 133 A. N. Khondker, M. A. Alam, *Phys. Rev. B* **45**, 8516 (1992)

- 134 J. Lambe, R. C. Jacklevic, *Phys. Rev.* **165**, 821 (1968)
- 135 I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464 (1960)
- 136 W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **123**, 85 (1961)
- 137 J. Lambe, R. C. Jacklevic, *Phys. Rev.* **165**, 821 (1968)
- 138 S. de Cheveigné, A. Léger J. Klein, *Proc. 14th Intl. Conf. Low Temp. Phys.* **3**, 491
North-Holland, Otaniemi (Finlande), (1975)

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

*Dans la course à la qualité, il n'y a pas de ligne
d'arrivée.*

(D. Kearns)

3.1 FABRICATION DES JONCTIONS

3.1.1 Considérations générales

3.1.1.1 Choix de la méthode de fabrication

Le but de cette préparation est l'insertion des molécules d'intérêt entre des électrodes métalliques. Les méthodes employées sont simples et usuelles. En pratique, il s'agit de déposer un film moléculaire sur une électrode métallique: l'électrode de base, pour ensuite la couvrir d'une deuxième électrode: l'électrode complémentaire. Nonobstant la simplicité des méthodes invoquées, *la préparation des jonctions représente l'aspect le plus délicat de la SETI. Cette manipulation requiert beaucoup de minutie durant toutes les phases de fabrication.*

Très souvent, les électrodes sont réalisées par vaporisation sous vide. Toutefois, ce n'est pas la seule façon de faire. Par exemple, certains chercheurs ont utilisé des substrats massifs. Malheureusement, ce genre de substrat n'a pas toujours les dimensions adéquates et le retaillage peut être difficile. De plus, petit à petit, les nettoyages successifs peuvent modifier l'état de la surface de travail.

À propos de l'électrode complémentaire, une alternative consiste à employer du mercure liquide. En dépit de la délicatesse du dépôt réalisé, à cause de sa fluidité, le mercure impose quelques embarras mécaniques. En outre, la nécessité d'effectuer les mesures à très basse température requiert l'insertion des jonctions dans des réservoirs cryogéniques ou cryostats qui, en général, possèdent un col vertical et plutôt étroit. La toxicité inhérente au mercure est aussi à prendre en compte. Ce métal ne facilite pas les manipulations expérimentales requises en SETI.

Quant à elle, à chaque préparation, la vaporisation sous vide fournit des surfaces métalliques nouvelles et exemptes d'impuretés. Contrairement au substrat massif, on n'a pas à se soucier de la qualité du nettoyage de la surface de travail. Si les paramètres réglant la vaporisation sont gardés bien établis, d'une vaporisation à la suivante, les films produits sont identiques. Finalement, la vaporisation sous vide autorise un contrôle aisé de la géométrie des électrodes. On peut ajuster le profil en vue d'un encombrement minimal. En regard de ces avantages, la technique de vaporisation sous vide est adoptée pour la préparation de toutes les jonctions MIM réalisées dans le cadre du présent travail.

3.1.1.2 Vaporisation sous vide

Pour comprendre certains aspects abordés dans les chapitres suivants, il est à-propos de brièvement expliquer un aspect fondamental de la vaporisation sous vide: la condensation^{1,2}.

Les premières explications de la vaporisation sous vide sont issues de l'observation d'un taux de vaporisation critique, en deçà duquel la déposition sur le substrat ne s'effectue pas. Ce taux minimal est fonction de la température du substrat. Il est d'autant plus élevé

que la température l'est. En plus de l'état de la surface du substrat, essentiellement trois paramètres influent l'uniformité du dépôt. En ordre d'importance décroissante:

- 1 *La différence entre l'affinité du matériau vaporisé pour le substrat et l'affinité des atomes de ce matériau entre eux sur le substrat*
- 2 *La température du substrat*
- 3 *Le flux de particules incidentes*

La marche au hasard régit le mouvement des particules se fixant à la surface du substrat. La mobilité de ces dernières est d'autant plus grande qu'elles sont faiblement liés au substrat et que l'agitation thermique y est grande. Comme il existe une probabilité que la particule incidente se fixe au substrat à son arrivée, il y en a une autre pour que cette particule quitte le substrat après un certain temps. Si la température du substrat est élevée, l'agitation thermique est grande. Ainsi, le temps écoulé avant que la particule reçoive l'énergie suffisante pour briser le lien avec le substrat est d'autant plus court que la température de ce dernier est élevée. Le temps de résidence est déterminé à la fois par l'affinité de la particule pour le substrat et la température de celui-ci.

Inévitablement, les particules entrent en contact et peuvent s'associer. Lorsqu'une paire de particules se forme, la mobilité diminue. Parallèlement, si la durée de vie de cette paire le permet, le temps de résidence augmente. Éventuellement, cette paire sera abordée par une autre particule à mobilité élevée. Cette dernière pourra s'y fixer pour un certain temps. La mobilité d'un noyau de condensation diminue avec le nombre de particules assemblées. La probabilité d'existence d'un noyau de condensation augmente avec sa taille. C'est-à-dire, la probabilité qu'un noyau disparaisse, diminue au fur et à mesure qu'il grossit. La formation de gros noyaux est favorisée par rapport aux petits. Ceci a une influence directe sur la rugosité des électrodes réalisées. Lorsque le flux de particules incidentes surpasse un certain seuil, le taux de ré-émission, un film se dépose sur le substrat. C'est la condensation.

En pratique, pour assurer l'uniformité des électrodes métalliques, on minimise les effets de la mobilité. Trois paramètres sont facilement contrôlables.

- 1 *Grande affinité pour le substrat*
- 2 *Faible température du substrat*
- 3 *Haut taux de vaporisation*

3.1.1.3 Insertion de l'échantillon et barrière de potentiel

L'échantillon peut être introduit de diverses façons. Par la technique de l'infusion il est possible d'insérer de petites molécules entre les électrodes même une fois l'électrode complémentaire vaporisée!

Pour que l'effet tunnel soit le mécanisme de conduction prédominant dans la jonction, il faut que la séparation interélectrodes soit aussi petite que possible. *A priori*, la déposition de couches monomoléculaires semble favorable à cette condition.

Jusqu'à ce jour, l'organisation des molécules organiques déposées directement à la surface de l'électrode de base est insuffisamment contrôlée pour assurer la formation d'une barrière de potentiel propice à la manifestation de l'effet tunnel. Même la méthodologie de Langmuir-Blodgett (chapitre 3), qui permet un haut degré de contrôle dans la manipulation de films monomoléculaires (surtout avec des acides gras à longue chaîne saturée), n'offre pas la possibilité de réaliser des jonctions sans courts-circuits. Par exemple, le dépôt de couches monomoléculaires d'acides gras à longue chaîne, sur des électrodes d'or conduit systématiquement à des courts-circuits.

La présence d'une couche isolante préalable au dépôt des molécules s'avère essentielle à la création d'une barrière de potentiel. La formation d'un film d'oxyde sur l'électrode de base constitue une solution simple et efficace. Bien sûr, l'épaisseur de cette couche doit rester aussi faible que possible. C'est là tout le défi.

Heureusement, l'oxyde natif se formant plus ou moins spontanément à la surface des métaux s'avère généralement utile. En plus de participer à la formation d'une barrière isolante, il favorise la fixation des molécules. Par exemple, dans le cas usuel de l'oxyde d'aluminium, à cause de la différence d'affinité électronique entre l'oxygène et l'aluminium, la liaison entre ces atomes prend un caractère ionique très élevé. Les charges partielles qui apparaissent sur ces atomes sont presque $+3e$ et $-2e$ pour l'aluminium et l'oxygène respectivement. La surface de l'oxyde métallique est donc recouverte d'un réseau de dipôles *permanents*. Ceux-ci créent un potentiel de surface fortement modulé qui offre plusieurs points d'ancrage aux diverses espèces moléculaires qu'on y dépose. Les espèces ionisées y sont liées de manière particulièrement forte. C'est un exemple de chimisorption.

On comprend qu'une surface métallique non oxydée ne présente pas de variations prononcées de son potentiel de surface. Tous les atomes étant identiques, en première approximation, les dipôles permanents sont inexistants. Les molécules qui s'y trouvent adsorbées, sont fixées par charges et dipôles *induits*. Les énergies de liaison invoquées sont alors beaucoup moins importantes que dans le cas précédent. Cette fois, il s'agit de physisorption.

Les molécules sont plus mobiles³ et peuvent se désorber sous vide. Au moment de déposer l'électrode complémentaire, les sites laissés vacants s'emplissent de l'électrode complémentaire et forment donc des courts-circuits. C'est probablement ce qui se passe avec les électrodes de base faites d'or.

Finalement, notons que les oxydes métalliques ne forment pas tous des barrières de potentiel bien adaptées au contexte de la SETI. Pour pallier cet inconvénient, certains chercheurs ont déposé un film isolant directement sur l'électrode de base, par vaporisation sous vide⁴⁻⁶ et "transport chimique"⁷. Cette approche introduit cependant une étape supplémentaire dans le processus de fabrication. De plus, il paraît difficile d'assurer simul-

tanément une épaisseur minimale et une uniformité maximale. Jusqu'à ce jour peu de travaux ont été réalisés sur cette technique potentiellement intéressante.

3.1.2 Préparation des jonctions MIM

3.1.2.1 Nettoyage du substrat

Avant de procéder à toute vaporisation, il convient de nettoyer convenablement les substrats. Pour remplir cette fonction, des lames de microscopie optique usuelle sont utilisées. Nous avons expérimenté diverses méthodes de nettoyage plus ou moins complexes. La méthode suivante est simple et efficace. Après avoir fabriqué et évalué environ 1500 jonctions, elle s'est avérée infaillible.

- 1 Nettoyage d'une lame de microscope préalablement taillée aux dimensions requises, avec un solvant organique et un essuie-tout antipoussière*
- 2 Agitation dans une solution d'acide sulfurique-chromique pendant environ 1 minute*
- 3 Rinçage dans un écoulement d'eau dé-ionisée pendant 1 minute*
- 4 Séchage sous fort jet d'azote purifié*

Pour toutes ces manipulations l'emploi de gants propres et de pinces adéquates est impératif. Avant la manipulation de la lame, les pinces sont préalablement nettoyées à l'acide sulfurique-chromique. De plus, préférablement, ces pinces sont recouvertes de Teflon^{MC}. A titre indicatif, le solvant organique préféré à tout autre est le méthanol.

Déposée sur une lame ayant subi le traitement ci-dessus, une goutte d'eau distillée s'y répand avec un angle de contact très faible. Nous considérons ce test d'hydrophilie garant de la propreté de la lame.

Une fois propre, la lame est mise dans un dessiccateur. Sans délai, elle est transportée jusqu'à la salle des évaporateurs. Elle est ensuite positionnée dans un support thermostaté à l'intérieur d'un système à vide poussé. Le vide est immédiatement amorcé et le dépôt de l'électrode de base a lieu dans les heures qui suivent.

3.1.2.2 Étapes de fabrication

Le profil du masque définissant la géométrie des électrode est décrit dans une prochaine section. Les conditions particulières de vaporisation des métaux sont précisées au tableau 3.1.

Dans le contexte de notre expérimentation, la fabrication des jonctions MIM comporte quatre étapes essentielles.

- 1 *Déposition de l'électrode de base par vaporisation thermique sous vide sur substrat de verre*
- 2 *Oxydation de l'électrode de base par exposition à l'air ambiant*
- 3 *Introduction de l'échantillon*
- 4 *Déposition de l'électrode complémentaire par vaporisation thermique sous vide*

Les méthodes employées pour insérer les molécules d'intérêt dans les jonctions MIM sont

- A *Tournoiement (T)*
- B *Film solide (S)*
- C *Rinçage (Ri)*
- D *Électrodéposition (Él)*
- E *Film Langmuir-Blodgett (LB)*
- F *Adsorption spontanée en phase vapeur ou liquide (AV, AL)*

A priori, les quatre premières méthodes produisent des films plutôt désordonnés. Elles sont utilisées lorsqu'on est sans égard à l'orientation et à l'uniformité de l'épaisseur de l'échantillon.

C'est l'inverse pour les deux dernières méthodes. En vue de déterminer la séparation interélectrode maximale supportant l'effet tunnel électronique, nous avons mis en oeuvre ces méthodes de transfert avec des acides gras saturés de longueur de chaîne croissante. Le principe de chacune des méthodes ci-dessus, ainsi que nos conditions particulières de travail sont présentés dans les prochaines sections.

Tableau 3.1

Conditions de vaporisation des métaux

Métal	Pureté du métal (%)	Température du substrat (K)	Pression (Pa)	Taux de déposition (nm/s)	Épaisseur (nm)
Aluminium ⁸	99,999	TP	$\approx 1 \times 10^{-4}$	5 ± 1	100 ± 10
Étain ⁹	99,9994	TP, 77	$\approx 1 \times 10^{-4}$	5 ± 1	300 ± 10
Plomb ¹⁰	99,992	TP	$\approx 5 \times 10^{-4}$	$1 \pm 0,2$	300 ± 10

Pour les besoins du présent travail, la structure d'une jonction MIM est décrite par une formulation comme celle-ci: $\text{Éb}/\text{ÉbO}_x/\text{É}(M)/\text{Éc}$. Éb symbolise l'électrode de base, ÉbO_x la couche d'oxyde, $\text{É}(M)$ l'échantillon d'intérêt et, entre parenthèses, la méthode employée pour sa déposition, et finalement, Ec l'électrode complémentaire.

3.1.2.2.1 *Combinaison aluminium-plomb*

Parce qu'elle présente des avantages indéniables, en SETI, c'est la structure $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{É}(M)/\text{Pb}$ qui est la plus largement répandue.

En premier lieu, l'aluminium possède des caractéristiques physico-chimiques¹¹⁻¹⁵ qui en font une électrode de base *quasi*-idéale.

1 *Grande affinité pour le verre*

Cette affinité pour le verre ordinaire, fait en sorte que la rugosité de l'électrode de base est faible; entre 5 et 7 Å¹⁶. Ceci est particulièrement important lorsqu'on envisage la déposition de films monomoléculaires de type LB.

2 *Formation spontanée d'une couche d'oxyde natif*

Point n'est nécessaire de réaliser un système d'assistance à l'oxydation de l'électrode de base. Une simple exposition à l'air ambiant suffit. De plus, cette couche d'oxyde est compacte et, contrairement à l'oxyde de fer par exemple, ne se fissure pas. Nous l'avons déjà dit, l'oxyde d'aluminium crée des sites d'adsorption favorables à la fixation des molécules.

3 *Résistivité de volume très grande*

Avec une résistivité de l'ordre de 10^{-16} S/cm l'oxyde d'aluminium est un des meilleurs isolants qui soit. On minimise ainsi le risque de brouillage de la conduction par effet tunnel par les divers mécanismes de conduction de volume¹⁷⁻¹⁹.

4 *Profil de barrière rectangulaire*

Présenté au chapitre précédent, le modèle standard semble s'appliquer

5 *Grande force diélectrique*

Avant l'apparition du claquage diélectrique, l'oxyde d'aluminium peut supporter un champ électrique de l'ordre de 10^8 V/m. Ceci autorise l'application d'une différence de potentiel suffisamment importante pour l'induction de transitions électroniques au delà de 2 eV.

Certes, il est possible de considérer d'autres oxydes. Jusqu'à ce jour, seul l'oxyde de magnésium et, encore moins fréquemment, l'oxyde de chrome ont reçu une certaine atten-

tion. La recherche de l'électrode de l'oxyde "idéal" nécessiterait une investigation systématique des propriétés ci-dessus de plusieurs métaux et alliages.

En second lieu, le plomb est utilisé principalement pour deux raisons.

1 Basse température de vaporisation

Cette faible température minimise l'apport d'énergie vers l'échantillon déposé sur l'électrode de base. En fait, deux sources d'énergie sont minimisées: l'énergie cinétique des atomes incidents sur l'échantillon et la radiation émise par le creuset contenant le plomb en fusion.

L'expérience le prouve, même avec des métaux qui se vaporisent à une température beaucoup plus élevée que celle du plomb, l'échantillon ne subit aucune dégradation. Avec le plomb, c'est comme si un voile très délicat était posé sur l'échantillon.

Un des meilleurs moyen de s'assurer de l'intégrité moléculaire consiste à examiner le spectre vibratoire des molécules concernées. Si, lors de la fabrication des jonctions MIM de la SETI les molécules subissaient une dégradation, le spectre obtenu devrait le révéler; ce qui n'a jamais été rapporté. En fait, il faut soumettre les jonctions à des radiations fortement énergiques comme des rayons X ou encore, avant la déposition de l'électrode complémentaire, un bombardement électronique pour observer des modifications de structures.

2 Supraconductivité à la température de l'hélium liquide

À la température de l'hélium liquide à pression atmosphérique, le plomb est supraconducteur. Si l'électrode de base est l'aluminium, dans ces conditions on réalise une jonction NIS. Or, la supraconductivité génère une bande d'états interdits autour du niveau de Fermi de l'électrode supraconductrice. *En présence de l'effet tunnel*, cet état confère à la jonction un comportement fortement non linéaire. On le verra dans les prochaines sections, le courant circulant dans la jonction est fortement distordu lorsqu'une tension alternative de quelques mV est appliquée à une telle jonction. Ainsi, une simple visualisation sur l'écran d'un oscilloscope permet une estimation immédiate de l'importance de l'effet tunnel au sein de la jonction.

3.1.2.3 Configuration des électrodes

Souvent, les expérimentateurs établissent les contacts électriques avec les jonctions par des fils soudés sur des électrodes d'indium préalablement déposées sur le substrat avant la vaporisation de l'électrode de base. Parfois, ces soudures sont faites directement sur Éb et Éc.

En plus d'être longue et délicate, cette procédure est risquée. La chaleur dégagée par le fer à souder est transportée jusqu'à l'échantillon par les électrodes. L'énergie ainsi véhiculée peut modifier l'état de préparation de l'échantillon et même l'endommager de façon irré-

médiable. De plus, pendant le temps requis pour réaliser les soudures, les jonctions peuvent évoluer.

Afin d'éviter toutes ces manipulations, tout en minimisant l'exposition des jonctions à l'air ambiant, nous avons perfectionné²⁰ la méthodologie de l'équipe de Leicester²¹. Notre procédé consiste à vaporiser les électrodes sur une lame de microscope de $10 \times 75 \text{ mm}^2$, avec le profil illustré à la figure 3.1.

Quatre jonctions sont préparées simultanément. Elles se situent au croisement des électrodes de base et complémentaires. Le décalage entre ces films métalliques est obtenu par déplacement horizontal de la lame, au-dessus du masque, dans la direction de sa longueur. Le déplacement correspond à la distance séparant les points de contacts sur un connecteur à circuit imprimé. L'emploi de connecteurs à contacts plaqués or permet des contacts électriques très fiables.

Afin de minimiser les pertes de liquide cryogénique par conduction thermique, le connecteur est fixé sur un tube à paroi mince. Ceci s'avère particulièrement profitable dans le cas de l'hélium liquide, qui possède une très faible chaleur de vaporisation. Finalement, le faible encombrement de ce système permet l'insertion des jonctions dans des cols très étroits.

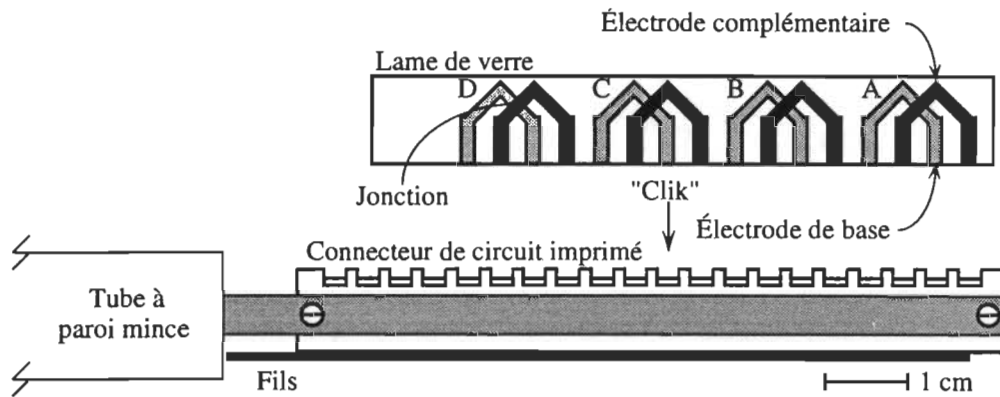


Figure 3.1 Profil de jonction et connecteur

Le profil du masque attribue aux jonctions une configuration électrique dite «quatre points». L'avantage de procéder ainsi sera expliqué dans une prochaine section. Le masque utilisé est illustré à la figure 3.2.

Il est formé par deux caches d'acier d'environ 0,2 mm d'épaisseur. Une, la cache fixe, en plus d'assurer la fonction de support, délimite les parties de l'électrode qui font office de contacts électriques. L'autre est mobile et permet le réglage de l'aire de la jonction. Très facilement, on ajuste cette aire entre 4 mm^2 et $0,01 \text{ mm}^2$. Avec un peu de dextérité manuelle elle peut être réduite davantage.

Finalement, une inclinaison de la cache mobile par rapport à la cache fixe permet de varier l'aire des jonctions sur le même substrat. Ceci s'avère utile lorsqu'on cherche l'aire de

travail optimale. Finalement, un décalage horizontal de la cache mobile modifie la géométrie de la jonction à un profil rectangulaire.

3.1.2.3.1 Effet de bord

Comme le montre la figure 3.3, lorsque l'électrode de base est excessivement épaisse, les effets de bord peuvent induire des perturbations. Cette circonstance peut devenir particulièrement néfaste en cas de transfert monomoléculaire de type LB. À la bordure des électrodes, la perte d'orientation moléculaire peut être telle qu'une faible séparation interélectrode peut y apparaître. Le courant tunnel est ainsi "drainé" par ces défauts structuraux et passe plutôt sur les bords de la jonction.

Nous devons établir les conditions de déposition qui font en sorte que l'angle d'inclinaison maximale reste faible.

En supposant que dans la zone masquée la déposition est due à une marche aléatoire, on peut présumer que le profil d'électrode est gaussien. Si tel est le cas, il est simple d'établir la différence d'orientation *maximale* au point d'inflexion: θ . Elle est donnée par l'équation 3.1.

Dans cette équation, e représente la base du logarithme naturel ou népérien. La figure 3.4 montre le changement d'orientation en fonction de $L_{1/2}$ pour une électrode de 100 nm d'épaisseur.

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left[\sqrt{\frac{2 \ln(2)}{e}} \frac{d}{L_{1/2}} \right] \quad 3.1$$

Des mesures effectuées sur nos jonctions montrent que $L_{1/2}$ est toujours supérieur à 0,001 mm. Ainsi, nous en concluons que le changement d'orientation n'est jamais plus grand que 4°.

3.1.2.4 Support thermostaté

Lorsque requis au moment de la vaporisation, pour assurer une basse température de substrat, le masque est fixé sur un support thermostaté. Comme le montre la figure 3.5, le corps de ce support est formé de deux pièces d'aluminium superposées. Des vues de face et de côté sont présentées.

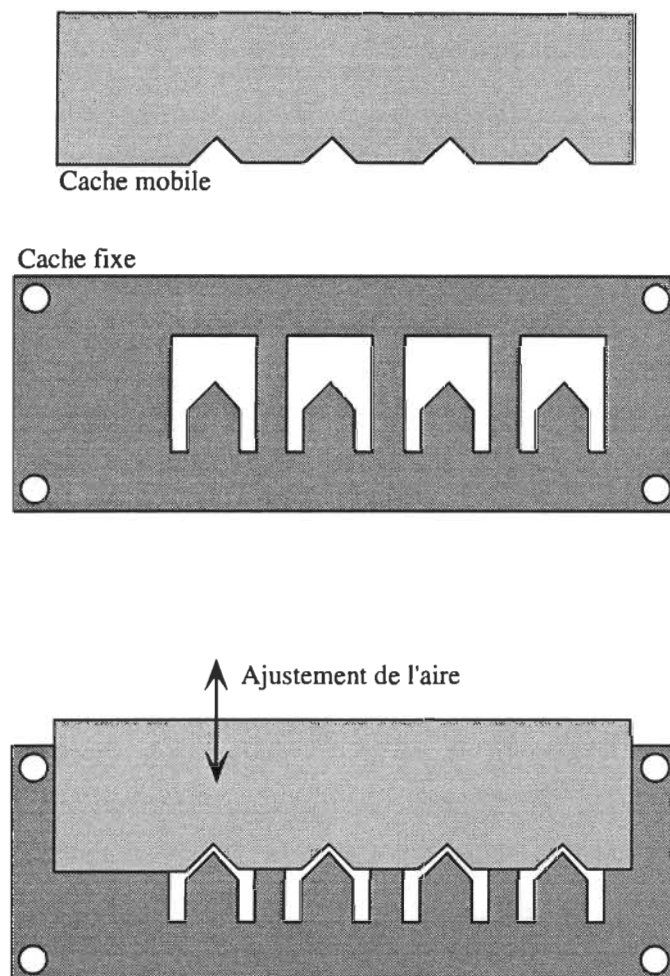
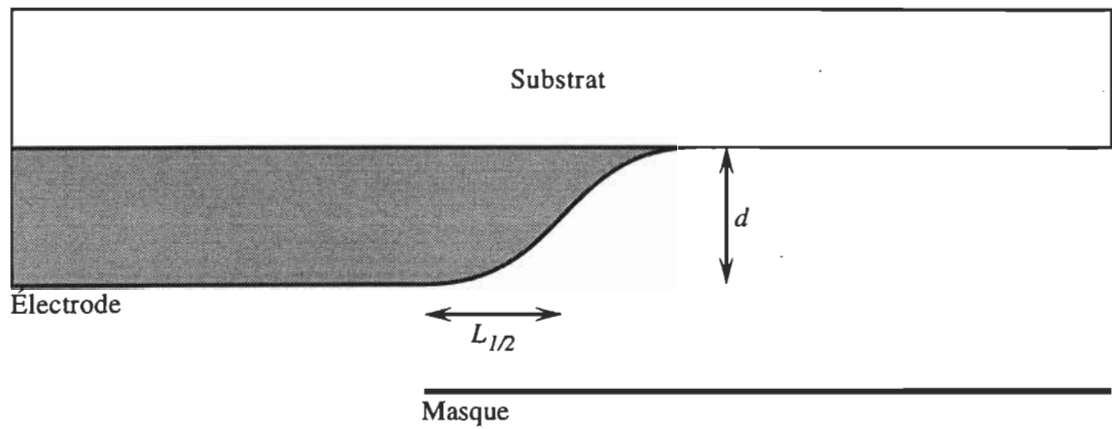


Figure 3.2 Profils des caches fixe et mobile définissant le masque (vue de la source de vaporisation)



Flux incident distant

Figure 3.3 Bordure des électrodes vaporisées sous vide

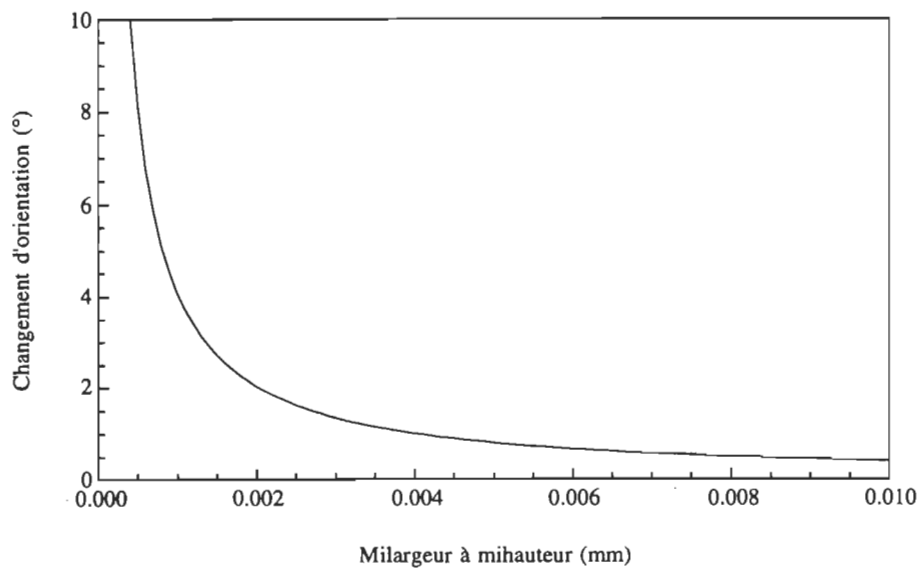


Figure 3.4 Inclinaison en périphérie de l'électrode de base ($d = 100 \text{ nm}$)

Afin de minimiser le temps de refroidissement et de chauffage, l'aluminium a été choisi pour sa grande conductivité thermique. Il n'est peut-être pas le candidat idéal dans le contexte de vide très poussé, mais est tout à fait convenable à notre usage.

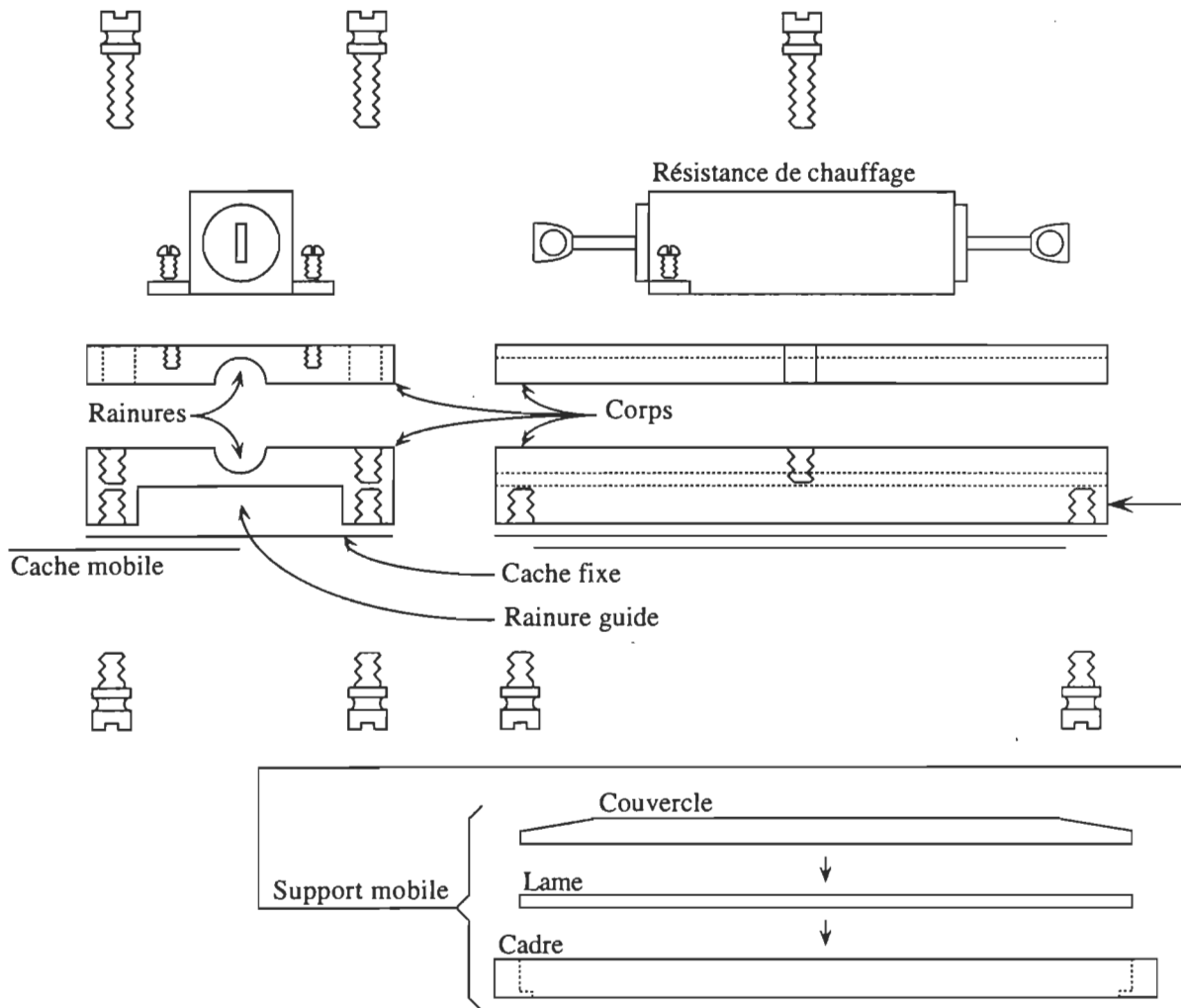


Figure 3.5 Détails du support thermostaté

Les pièces du corps sont gravées d'une rainure hémicylindrique. Ces rainures permettent le montage du corps sur un tube dans lequel circule un liquide réfrigérant. L'utilisation de l'azote liquide ne cause aucun problème.

Des boulons à mains, localisés aux quatre coins de la cache fixe, la maintiennent en place sur la pièce du corps faisant face à la source d'évaporation. Deux de ces quatre boulons, ceux près de la cache mobile, servent aussi à maintenir cette dernière en place.

La cache fixe sert aussi de plateau au support mobile. La lame est insérée dans le cadre et un couvercle est posé sur la lame. Le support mobile permet le déplacement latéral de la lame au-dessus du masque avant la vaporisation de l'électrode complémentaire.

Le cadre sert à guider la lame dans la rainure guide ainsi qu'à la surélever afin qu'elle ne touche pas le masque. Il est important de noter que *le cadre est plus long que le corps*. Cette différence correspond à la distance séparant les contacts sur le connecteur de circuit imprimé. La première vaporisation est réalisée quand l'extrémité gauche (ou droite) du cadre correspond à l'extrémité gauche (ou droite) du corps et la deuxième quand les extrémités droites (ou gauches) sont ajustées de la même façon.

Pour assurer un bon échange thermique entre la lame et le corps du support thermostaté, le couvercle apparaît nécessaire. Afin de faciliter l'insertion du support mobile dans la rainure guide, les extrémités du couvercle sont taillées en biseau.

Fixée sur le corps, une résistance de chauffage²² autorise un retour rapide à la température de la pièce. Un tel retour est nécessaire pour éviter la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique sur les jonctions au moment du bris du vide par l'air ambiant.

C'est peu usuel, mais bien sûr cette résistance peut être utilisée pour la vaporisation sur des substrats à température plus élevée que TP. Comme la soudure à l'étain/plomb habituelle fond très facilement sous vide, les fils qui amènent le courant à la résistance sont fixés sur la résistance à l'aide de pinces.

Les métaux déposés sur le support thermostaté sont facilement enlevés par une sonication d'un quart d'heure dans une solution savonneuse²³, suivi d'un brossage à l'aide d'un tampon à récurer en plastique.

3.1.2.5 Système à vide

Le système utilisé pour la déposition des électrodes est schématisé à la figure 3.6. Faute d'espace, et étant des dispositifs usuels, l'unité de pompage primaire ainsi que l'alimentation de la source de vaporisation ne sont pas illustrées sur cette figure.

Le système à vide est localisé dans une pièce maintenue en très bon état de propreté. L'accès en est limité à ses utilisateurs. La porte d'entrée est gardée par un vestibule où, avant d'entrer dans la pièce, l'utilisateur revêt sarrau et couvre-chaussures. L'utilisation des solvants, huiles et autres substances plus ou moins volatils est limitée au strict minimum. En circuit fermé, l'air de cette pièce est filtré par une hotte à flot laminaire. Sauf circonstances particulières, la température est maintenue entre 19 et 22 °C et le taux d'humidité entre 35 et 45% (HR).

L'utilisation de gants propres est impératif à la manipulation de tout ce qui est mis à l'intérieur du système à vide. Périodiquement, la cloche est nettoyée avec de l'acide fluorhydrique. Nous avisons le lecteur que cet acide est très corrosif. Pour un usage sûr, son emploi requiert des moyens de protection adéquats.

Pour les besoins de cette thèse, nous avons apporté quelques modifications au système à vide originel. La plus importante de ces modifications concerne le système de refroidissement des substrats. Nous l'avons dit, le support thermostaté est fixé sur un tube, en acier inoxydable, dans lequel circule de l'azote liquide. Sous la cloche, à l'aide de pièces

isolantes en Teflon^{MC}, la tubulure est consolidée à un support solidaire au bâti du système à vide. L'azote liquide est injecté dans le tube avec une légère pression. En fait, une fois le tube rempli, c'est l'azote liquide dans la colonne de sortie qui détermine la pression.

Pour la production d'un plasma, une électrode d'aluminium agit en tant qu'antenne d'induction. Le plasma d'oxygène est établi soit pour nettoyer l'enceinte du système à vide, soit pour oxyder les électrodes de base. Dans les deux cas, il s'agit d'un plasma d'oxygène d'une puissance de 5 à 6 W (7 à 8 mA entre 700 et 800 V). Un flux d'oxygène maintient la pression entre 20 et 50 mTorr. Une mise à la terre assure la sécurité du système à vide.

Finalement, la distance entre la source et le substrat est de 33 cm. Un moniteur à cristal de quartz est positionné à quelques centimètres du support thermostaté.

La réalisation des électrodes se fait en deux phases; une phase de pompage et une phase de déposition. La première permet l'atteinte d'une pression résiduelle qui autorise un libre parcours moyen supérieur à la distance source-substrat. Dans la seconde phase les électrodes sont vaporisées thermiquement.

I Pompage

Cette phase se divise elle même en deux étapes: le «vide primaire» et le «vide poussé».

A Vide primaire

Cette étape a pour objectif de retirer la plus grande partie du gaz contenu sous la cloche. La partie sous la valve principale étant déjà sous vide, cette valve est maintenue close. Le vide primaire ne concerne donc que la partie supérieure du système.

Nous avons utilisé trois types d'unité de pompage: une pompe mécanique, une pompe à adsorption et une pompe turbomoléculaire. À cause du reflux des vapeurs d'huile, l'usage d'une pompe mécanique requiert l'emploi d'une trappe à azote liquide. La pompe à adsorption est "propre", mais une fois saturée elle est inutilisable pour plusieurs heures. Combinant les avantages des pompes mécanique et à adsorption, la pompe turbomoléculaire est, et de loin, celle que nous préférons.

B Vide poussé

Comme on le devine, cette étape a pour objectif l'atteinte d'une pression résiduelle aussi faible que possible.

L'extrême sensibilité de la SETI impose de travailler dans un environnement exempt de contamination. Ainsi, nous avons évité les unités de pompage à diffusion d'huile. Nous leur avons préféré les pompes ionique et cryogénique. La plupart des échantillons ont été réalisés avec le dernier type de pompe.

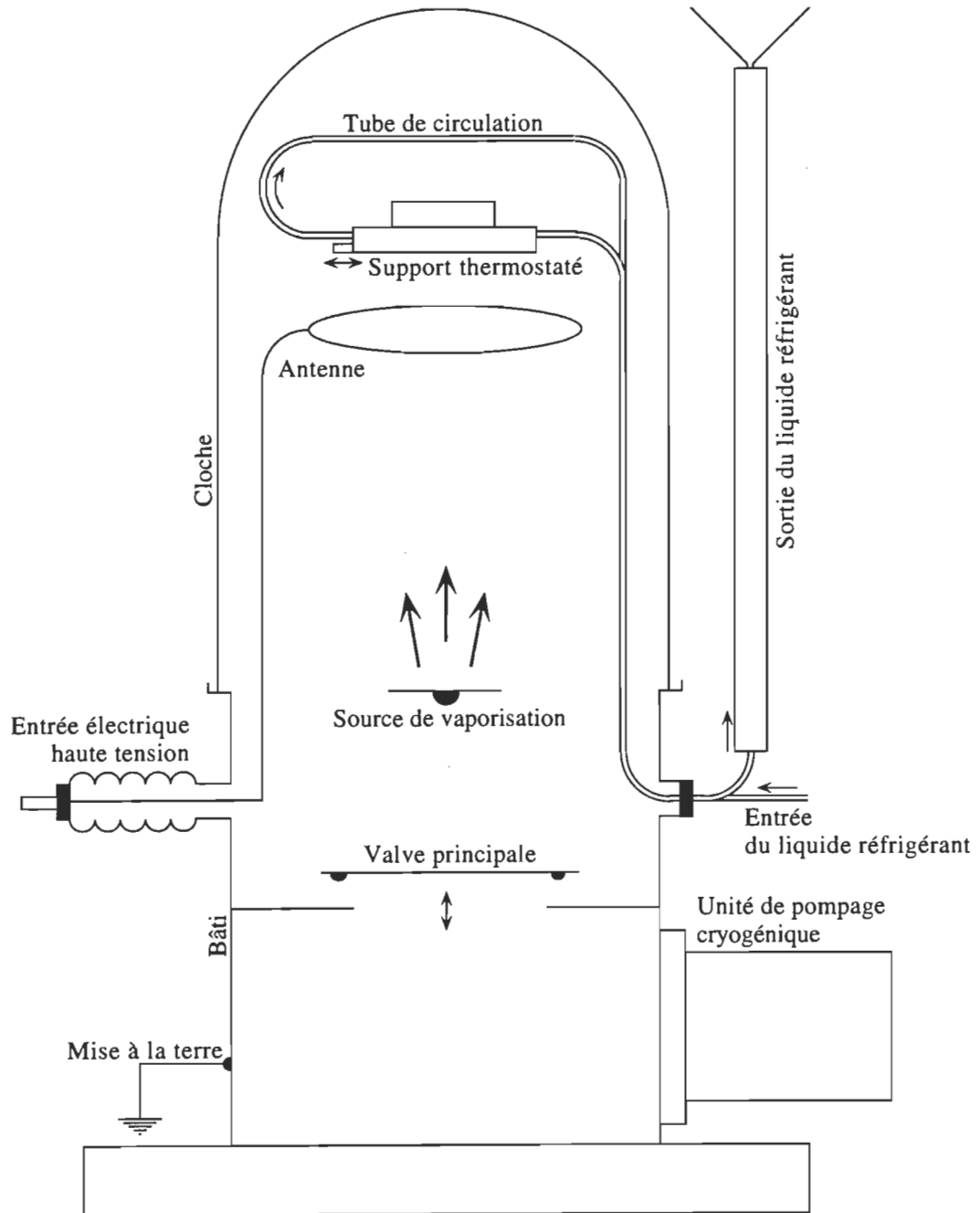


Figure 3.6 Éléments essentiels du système à vide

Lorsque la pression est inférieure à 100 mTorr, la valve principale est ouverte et le vide poussé s'amorce. Dans le cas de pompe cryogénique, dans le but de minimiser l'effet de saturation, on cherchera à minimiser la pression sous la cloche avant l'ouverture de la valve principale.

En moyenne 1 heure après l'insertion du substrat, on peut procéder à la déposition des électrodes. Cette durée varie en fonction de l'état de saturation de la pompe cryogénique.

2 *Déposition*

À propos des métaux concernés par cette thèse, c'est la vaporisation thermique qui s'est avérée la mieux adaptée. L'aluminium est vaporisé à partir d'un filament de tungstène multibrins tandis que le plomb, à partir d'un bateau de molybdène. Comme pour la phase de pompage, celle de la déposition se compose de deux étapes: le préchauffage et la vaporisation.

A *Préchauffage*

Cette étape a pour objectif de préparer la vaporisation. Il s'agit de mettre le système dans un état aussi voisin que possible de l'état de vaporisation sans toutefois la réaliser. Ceci permet de maintenir une pression résiduelle aussi faible que possible au moment de la vaporisation. Cette étape dure environ une dizaine de minutes. Tout doucement, on chauffe la source de vaporisation. Selon l'état du système à vide, la chaleur dégagée génère un dégazage plus ou moins important.

B *Vaporisation*

Pendant la phase de préchauffage, un clapet met le substrat à l'abri de la source de vaporisation. Il n'est ouvert que lorsque le taux de déposition souhaité est atteint. Ceci garantit que seul du métal "neuf" se trouve déposé sur le substrat.

Le clapet est fixé autour d'un axe horizontal positionné tout juste sous le support thermostaté. Le clapet permet aussi de stopper brusquement la vaporisation lorsque le taux de déposition est toujours élevé. Comme nous l'avons expliqué à la section 3.1.1.2, ceci minimise la rugosité des électrodes.

Avec une entrée d'air ou d'azote, le bris du vide se fait quelques minutes après la vaporisation.

3.1.2.6 *Prise en charge des jonctions*

Tel qu'on le verra au chapitre 4, la résistance des jonctions $Al/AlO_x/E(M:N)/Pb$ exposées à l'air libre augmente avec le temps. Nous attribuons cette évolution à la poursuite de l'oxydation de l'électrode de base.

Ce processus conduit à un accroissement de la séparation interélectrodes défavorable à la manifestation de l'effet tunnel. Afin de minimiser cette évolution, dès que la déposition de

Éc est terminée, on refroidit les jonctions aussi rapidement que possible. Moins d'une minute après le bris du vide, s'amorce le refroidissement vers 77 K (azote liquide à PA). Dans un contenant isolant, les jonctions restent environ 1/2 minute dans l'azote gazeux, flottant juste au-dessus de l'azote liquide. Ensuite, à une vitesse de quelques mm/s, on immerge complètement les jonctions dans l'azote liquide.

En cas de mesures à 4,2 K (hélium liquide à PA), à cause du prérefroidissement qu'elle occasionne, l'immersion préalable dans l'azote liquide minimise les pertes d'hélium liquide lors du transfert des jonctions vers son conteneur.

3.1.3 Déposition des échantillons

Dans les sections qui suivent nous présentons les méthodologies employées par nous-mêmes pour insérer des molécules d'intérêt entre les électrodes de jonctions MIM.

3.1.3.1 Tournoiement

Probablement à cause de sa simplicité, la méthode du tournoiement est la façon de faire la plus répandue en SETI.

Une fois les électrodes de base vaporisées, vis-à-vis l'emplacement des futures jonctions on dépose une goutte d'une solution contenant les molécules d'intérêt. Comme le montre la figure 3.7, cette opération se fait sur un support monté sur un moteur dont l'axe de rotation est vertical. Ceci permet de faire tourner rapidement le substrat, à quelques milliers de tours par minute, avant que le solvant ait le temps de s'évaporer. Cette façon d'enlever l'excès de solvant laisse un film très mince. Toutefois, il est fort probable que ce film soit désordonné.

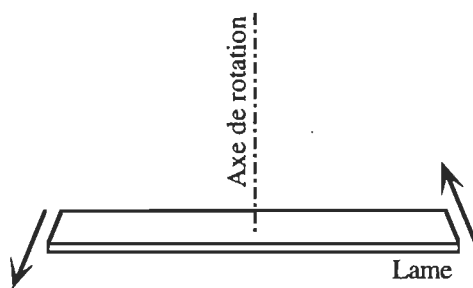


Figure 3.7 Principe du dépôt par tournoiement

Typiquement, la concentration de la solution de "dopage" est de l'ordre de 10^{-2} M (quelques mg/ml).

3.1.3.2 Film solide

Cette technique s'oppose à celle du tournoiement. Comme le montre la figure 3.8, on ne retire pas le solvant: on le laisse s'évaporer. La concentration de la solution est calculée

de telle sorte, qu'en s'évaporant le solvant laisse un film ultramince. Bien sûr, on l'espère monomoléculaire. Toutefois rien ne garantit la qualité structurale du film produit.

A partir du volume de la goutte, de la surface qu'elle occupe et l'aire moléculaire des molécules déposées, la concentration de la solution se calcule directement. Le volume peut être mesuré par une seringue tandis que la surface couverte par la goutte peut s'évaluer à l'aide d'un microscope. Typiquement, la concentration est de l'ordre de 10^{-6} M.

Nous avons utilisé cette technique uniquement pour la chlorophylle *a*. Sans raisons particulières, le benzène agissait en tant que solvant.

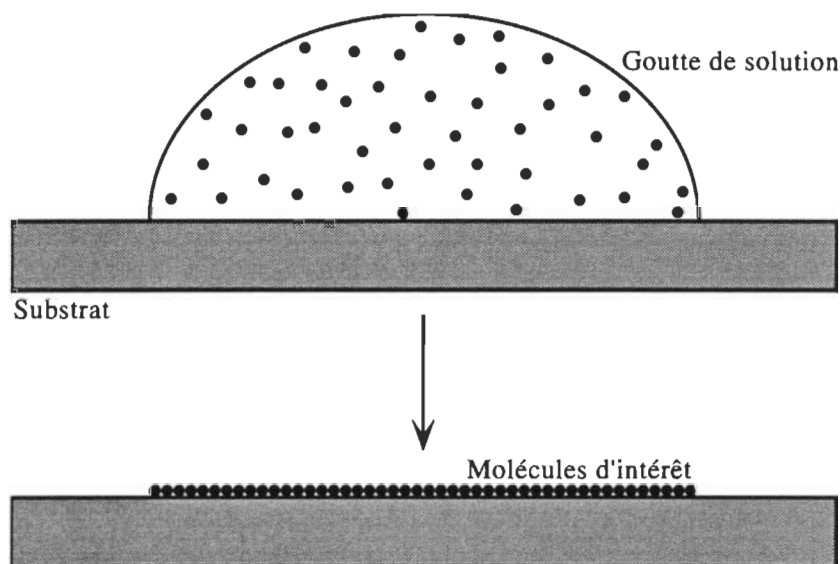


Figure 3.8 Principe du dépôt par film solide

3.1.3.3 Rinçage

Cette technique découle naturellement de la précédente. Cette fois, la concentration est au moins deux ordres de grandeur plus élevée. Une fois le solvant évaporé, on rince les électrodes de base pour retirer le surplus de molécules. Celles qui occupent les sites d'adsorption restent en place. On souhaite conserver uniquement la première couche de molécules: celles en contact direct avec l'électrode de base. On comprend que cette technique sera d'autant plus efficace que les molécules d'intérêt ont une grande affinité pour le substrat et une faible affinité entre elles-mêmes.

Rappelons-le, la surface de l'oxyde d'aluminium est couverte d'un réseau de charges très importantes. Les atomes d'aluminium sont presque à $+3e$ tandis que l'oxygène est très voisin de $-2e$. Ces charges modulent le potentiel de surface considérablement et créent un réseau de dipôles permanents qui favorisent la fixation des molécules à la surface des électrodes de base.

Ici aussi, nous avons utilisé cette technique uniquement pour la chlorophylle *a*. L'éthanol brisant les agrégats de chlorophylle *a*, nous l'avons choisi en tant que solvant de rinçage.

3.1.3.4 Électrodéposition

Comme le montre la figure 3.9, cette technique utilise la charge électrique portée par les espèces moléculaires pour les faire migrer vers l'électrode de base.

Usuellement, le courant mesuré est de l'ordre 10^{-6} A. Cette technique produit des films de l'ordre de 10^{-6} m. Afin de produire des films ultraminces, après une première étape de fixation sur l'électrode de base, polarisée négativement pendant 15 à 20 s, la polarité est renversée pendant environ 10 s. Comme précédemment, on souhaite conserver uniquement la première couche de molécules: celles directement fixées à l'électrode.

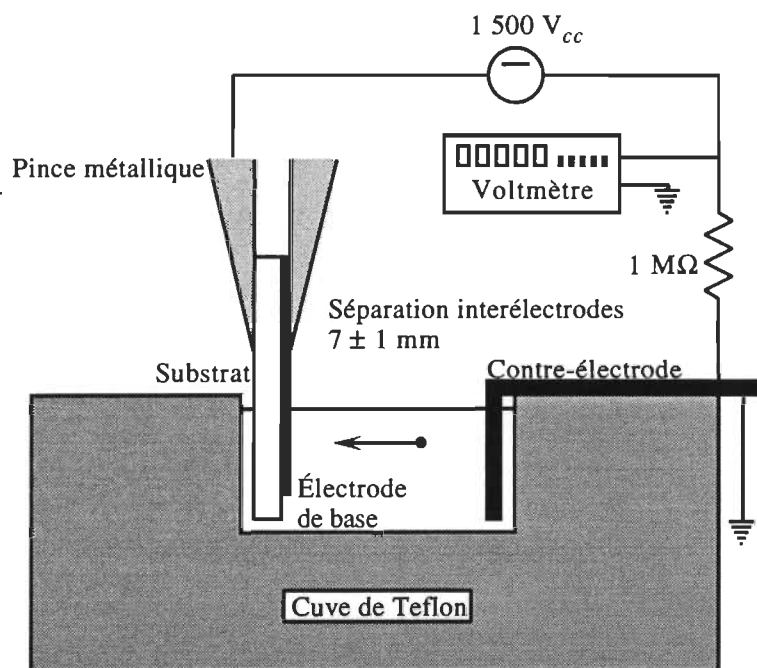


Figure 3.9 Dispositif utilisé pour l'électrodéposition de la chlorophylle

La chlorophylle *a* microcristalline se trouve sous forme de particules chargées dans l'isooctane. Ici aussi, nous avons utilisé cette technique uniquement pour la chlorophylle *a*.

Les expériences concernant l'électrodéposition de la chlorophylle *a* ont été réalisées dans les laboratoires de Leicester Polytechnics (Angleterre).

3.1.3.5 Film Langmuir-Blodgett

Nous l'avons déjà dit, la méthodologie de Langmuir et Blodgett permet la manipulation des molécules à leur échelle. Elle est bien connue et nous limitons notre présentation à

son principe. Le lecteur est référé à la littérature pertinente pour les détails²⁴⁻²⁷. L'essentiel de cette méthodologie est illustré à la figure 3.10.

L'idée de Langmuir consiste à répandre des molécules amphiphiles à la surface de l'eau en utilisant la partie hydrophile comme point "d'ancrage moléculaire". Dans le cas de molécules ayant une faible interaction mutuelle, on réalise ainsi un "gaz" bidimensionnel.

En pressant plus ou moins les molécules les unes sur les autres, le déplacement de la barrière mobile permet de régler la pression de ce gaz. Celle-ci est mesurée à l'aide d'une balance à torsion. À nouveau comme le montre la figure 3.10, cette balance est formée par une tige de montage sur laquelle sont fixés

- 1 *Une barrière flottante*
- 2 *Un fil à torsion*
- 3 *Une tige de calibration*
- 4 *Un miroir*

Lorsqu'aucune pression n'est exercée, le faisceau de lumière réfléchi sur un écran définit un point de référence. Comme la pression du film monomoléculaire s'exerce sur la barrière flottante, le déplacement de cette dernière fait bouger le miroir. Si la pression s'accroît, sur l'écran la tache lumineuse se déplace vers le bas et *vice versa*.

En imposant une torsion au fil du même nom, on peut compenser le torque dû au film monomoléculaire et ramener la tache lumineuse sur le point de référence. L'angle de torsion nécessaire à la compensation des torques, constitue une mesure de la pression de surface. Le torque dû au film s'écrit

$$\Lambda_f = \Pi l_{eff} l_f \quad 3.2$$

Ici, l_{eff} représente la longueur *effective* de la barrière flottante et l_f la distance minimale entre le fil à torsion et la barrière flottante; c'est-à-dire le bras de levier. Le torque de compensation s'écrit

$$\Lambda_c = K\theta \quad 3.3$$

K représente la rigidité du fil à torsion. De la condition d'équilibre de torques, on obtient

$$\Pi = \frac{K}{l_{eff} l_f} \theta \quad 3.4$$

Les trois facteurs devant l'angle compensateur déterminent la sensibilité de la balance.

$$\text{Sensibilité} \equiv \frac{l_{\text{eff}} l_f}{K} \quad 3.5$$

Le vieillissement du fil à torsion peut entraîner une variation de la sensibilité. Pour notre balance, où le fil à torsion est fait d'acier, nous avons constaté une diminution de la sensibilité de 4,5% par an. Pour conserver une précision d'environ 1%, il est nécessaire de calibrer la balance tous les trois mois. Nous explicitons cette procédure dans une prochaine section.

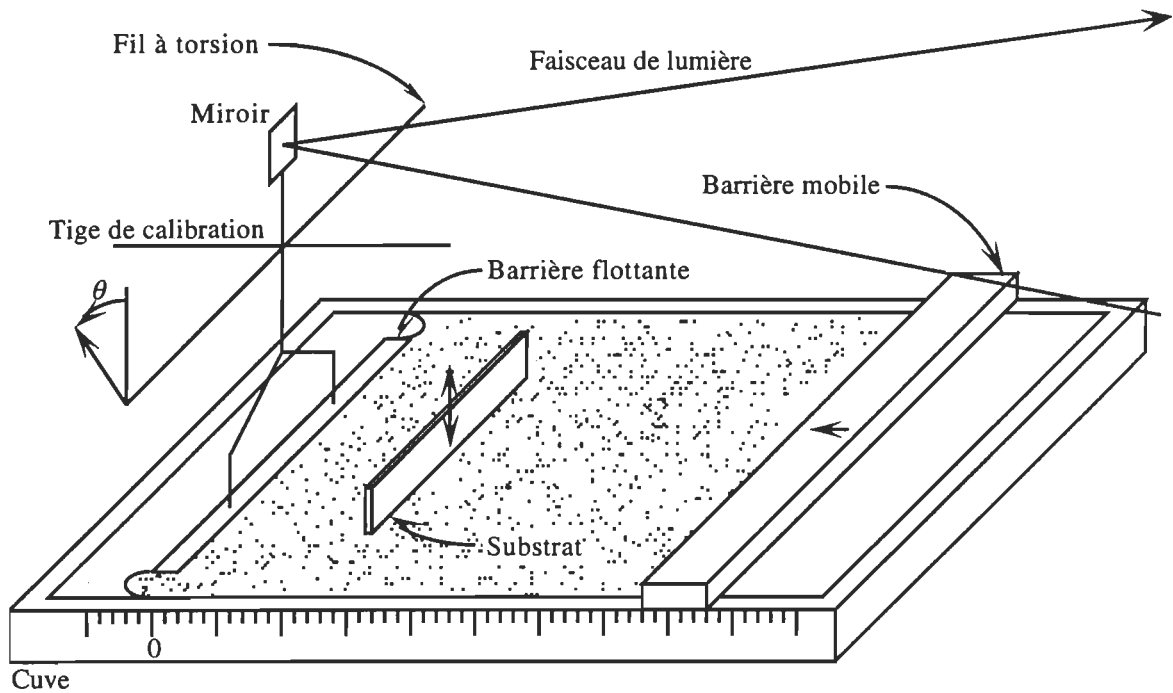


Figure 3.10 Principe de fonctionnement de la cuve de Langmuir.

La figure 3.11 illustre le transfert d'un film monomoléculaire sur substrat. Cette conception du transfert est idéalisée mais représente un modèle qui explique l'essentiel du mécanisme invoqué.

Pour mesurer le taux de transfert sur le substrat, on compare l'aire que les molécules occupent sur ce dernier à l'aire balayée par la barrière mobile durant le transfert. En pratique, on définit le *rapport de déposition* par le quotient de l'aire balayée sur l'aire occupée. Un rapport de déposition supérieur à l'unité signifie que les molécules occupent moins d'espace sur le substrat que sur la sous-phase. L'inverse est vrai pour un rapport inférieur à 1. Si le rapport de déposition est très éloigné de l'unité, il peut être le signe de défauts structurels dans le film transféré.

Afin de s'assurer d'un excellent rapport de déposition à propos des jonctions MIM réalisées pour cette thèse, il fut nécessaire de procéder à des mesures préliminaires. Nous l'avons vu, les électrodes ne couvrent pas toute la surface du substrat. Ne pouvant supposer des rapports de déposition identiques sur le verre et sur les électrodes, nous devons évaluer la qualité du transfert sur des substrats complètement couverts par le métal utilisé

pour les électrodes. À moins d'avis contraire, le type de jonction $Al/AlO_x/É(LB:N)/Pb$ suppose des films monomoléculaires dont le rapport de déposition est très voisin de l'unité.

3.1.3.5.1 Conditions particulières

Afin de minimiser les risques de contamination, l'ensemble du dispositif de transfert moléculaire est localisé dans la même pièce que le système à vide décrit ci-dessus. Le système à vide et la cuve de Langmuir y sont adjacents.

La qualité de l'eau est un facteur très important. Dans un premier temps, l'eau est déionisée²⁸ jusqu'à une résistivité d'au moins $16 M\Omega$ cm. Ensuite, elle est distillée dans un système en verre.

La présence ou l'absence d'ions dans la sous-phase affecte les états de condensation. Afin de stabiliser le film monomoléculaire, en contrôlant le pH et la force ionique, diverses espèces chimiques peuvent être ajoutées dans la sous-phase. Nos conditions de travail sont détaillées au tableau 3.2

Tableau 3.2 Conditions de transfert des films Langmuir-Blodgett

Molécules	Pureté (%)	Solvant de déposition	pH	Sel (M)	Température (°C)	Pression (mN/m)
Acides Gras ²⁹	99-100	Chloroforme Benzène Hexane (5×10^{-3} M)	$5,9 \pm 0,1^{30}$	BaCl ₂ ($2,5 \times 10^{-4}$)	20 ± 2	30 ± 2
Chlorophylle <i>a</i> ³¹	indéterminée	Benzène (5×10^{-4} M)	$8,0 \pm 0,1^{32}$	Tampon phosphate	19 ± 1	20 ± 1

3.1.3.5.2 Acides gras

La figure 3.12 montre la structure chimique des acides gras saturés. Nous pouvons assimiler ces molécules à des cylindres plus ou moins allongés. Pour les besoins de cette thèse, nous adoptons une nomenclature abrégée; C_n , où n désigne le nombre *total* d'atomes de carbone.

À partir d'un modèle moléculaire tridimensionnel commercial, en mesurant la longueur des chaînes constituées de 1 à 18 atomes de carbone, nous avons déterminé l'équation de la longueur des acides gras, à l'état ionisée COO^- .

$$s_f = 1,953 + 1,268n \quad |r| = 0,9993 \quad 3.6$$

Ici, $|s_f|$: Å. Au passage, notons que pour leurs analyses, certains auteurs³³ utilisent plutôt

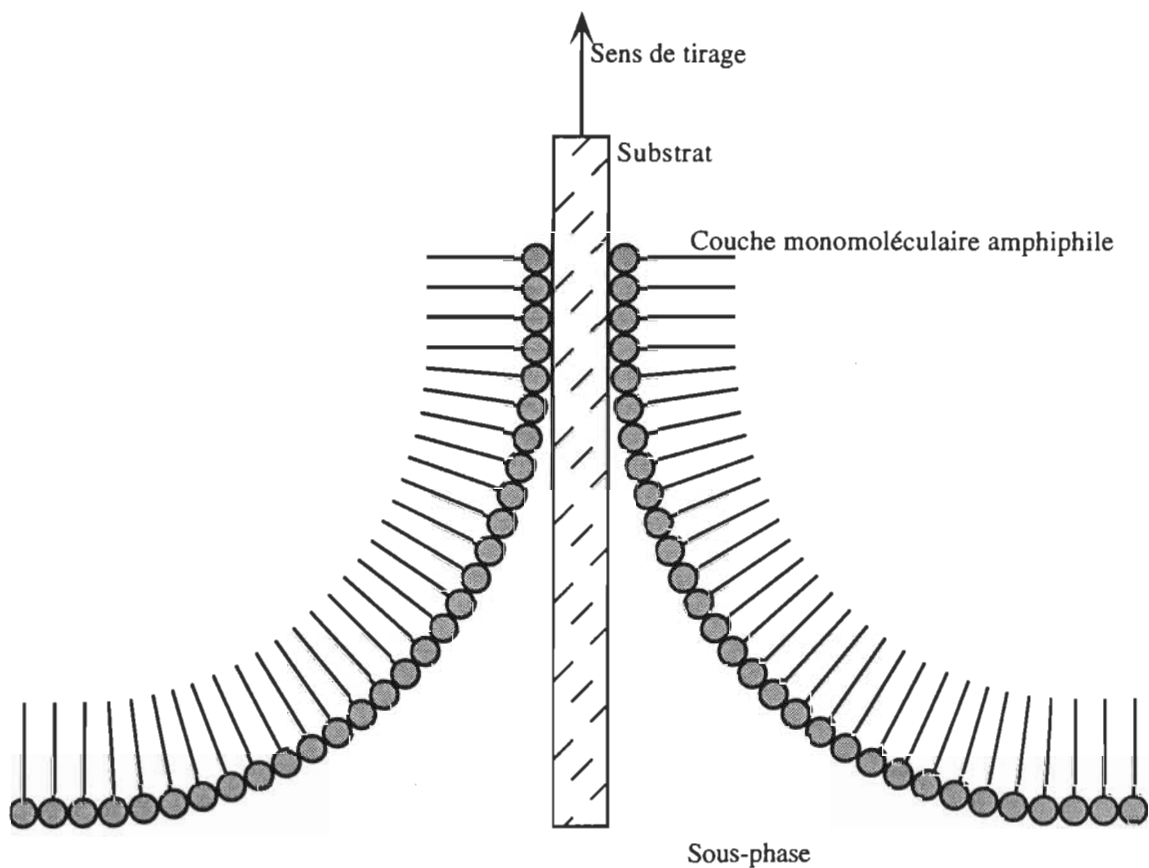


Figure 3.11 Principe du transfert de Langmuir-Blodgett (transfert de type «Z»)

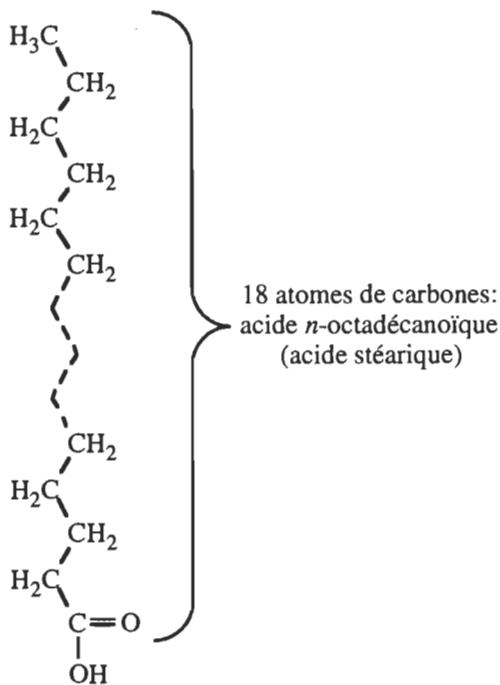


Figure 3.12 Structure générale des acides gras saturés

$$s_f = 6 + 1,1n \quad 3.7$$

Pour fin de comparaison, ces deux relations sont montrées à la figure 3.13

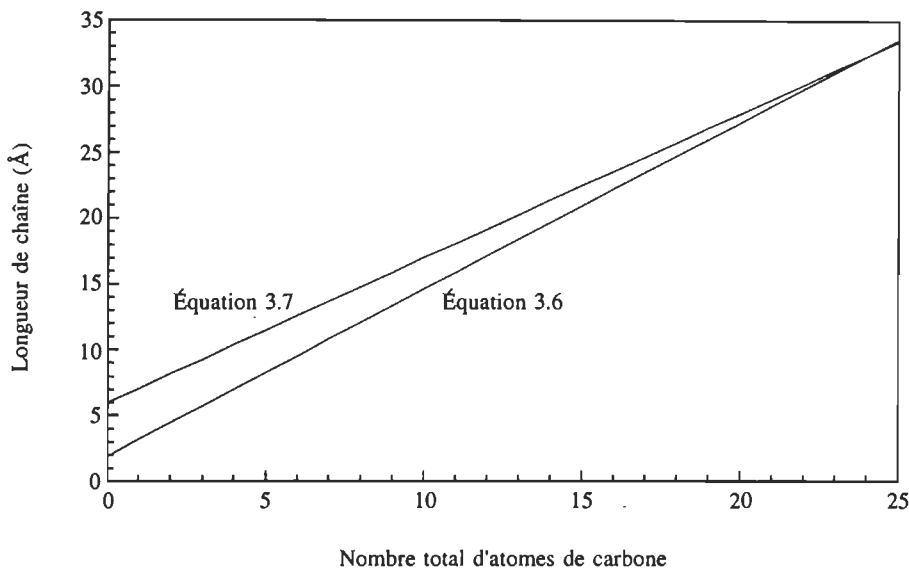


Figure 3.13 Comparaison des équations 3.6 et 3.7

La figure 3.14 montre l'isotherme de pression de surface d'un acide gras type: l'acide octadécanoïque normal ou acide stéarique, sur l'eau pure³⁴.

En fonction de l'aire moléculaire occupée sur la sous-phase, *en première approximation*, on observe les trois phases usuelles: gaz, liquide et solide. Aux états de condensation poussés, la proximité des chaînes aliphatiques est très grande.

Ce modèle est très simplifié. Un examen plus détaillé montre qu'en réalité, il y a des nuances dans les diverses phases comme par exemple les états «liquide étalé» et «liquide condensé». De plus, au delà d'une certaine pression, il y a effondrement de l'architecture monomoléculaire. Les molécules se chevauchent les unes les autres et toutes sortes d'empilements et d'états métastables peuvent se former. C'est le collapse.

Pour les besoins du présent travail, ce modèle simple convient tout à fait. Par exemple, à raison de 20 Å²/molécule, une couche monomoléculaire comporte 5×10^{12} molécules/mm².

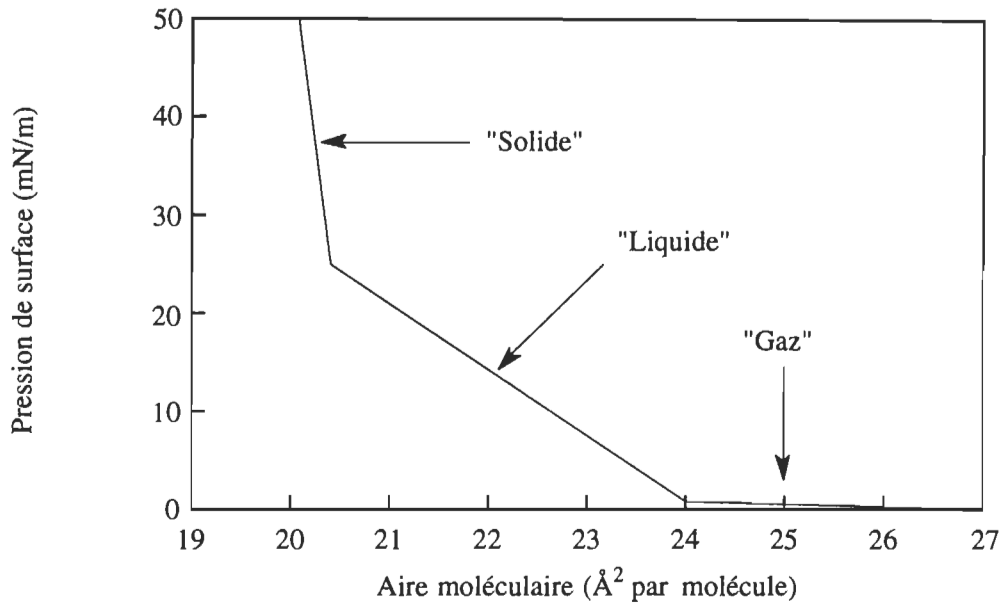


Figure 3.14 Isotherme de pression de surface de l'acide stéarique

3.1.3.5.3 Chlorophylle

La figure 3.15 montre la structure chimique de la chlorophylle *a*. Tanis que la figure 3.16 montre la courbe de pression de surface obtenue dans les conditions précisées au tableau 3.2.

Il est bien connu, qu'en présence d'eau, les molécules de chlorophylle s'agrègent³⁵⁻⁴¹. Le ligand est formé par des molécules d'eau en interaction avec l'atome de magnésium ainsi que les atomes d'oxygène en position 9, 10a et 7c. La littérature propose divers modèles à propos de la disposition précise des molécules d'eau entre les molécules de chlorophylle. Toutefois, pratiquement toujours, deux molécules d'eau sont invoquées pour la liaison des molécules. Comme il n'est pas de notre propos de discuter ici ces divers modèles, le lecteur est référé à la littérature signalée ci-dessus.

Usuellement, le transfert Langmuir-Blodgett a lieu à une pression de surface de 20 mN/m. Cependant, avec l'espoir de transférer les molécules à plat sur l'électrode de base, nous avons aussi effectué des transferts en fixant l'aire moléculaire entre 140 et 150 Å² par molécule. Ceci correspond à une pression de surface approximative de 1/2 mN/m. Il est difficile de mesurer avec exactitude une telle pression de surface.

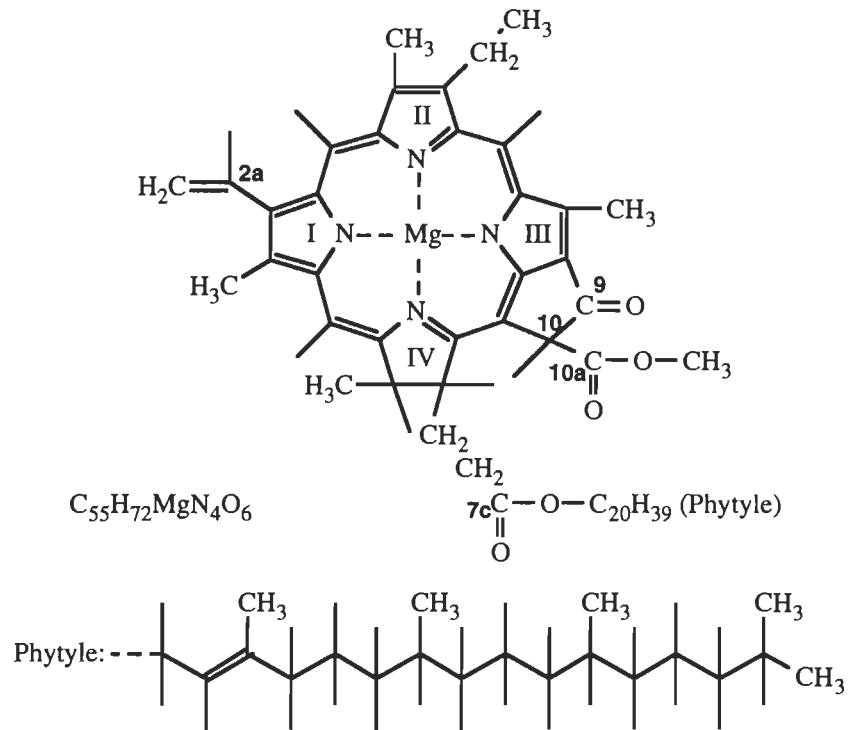


Figure 3.15 Structure de la chlorophylle «a»

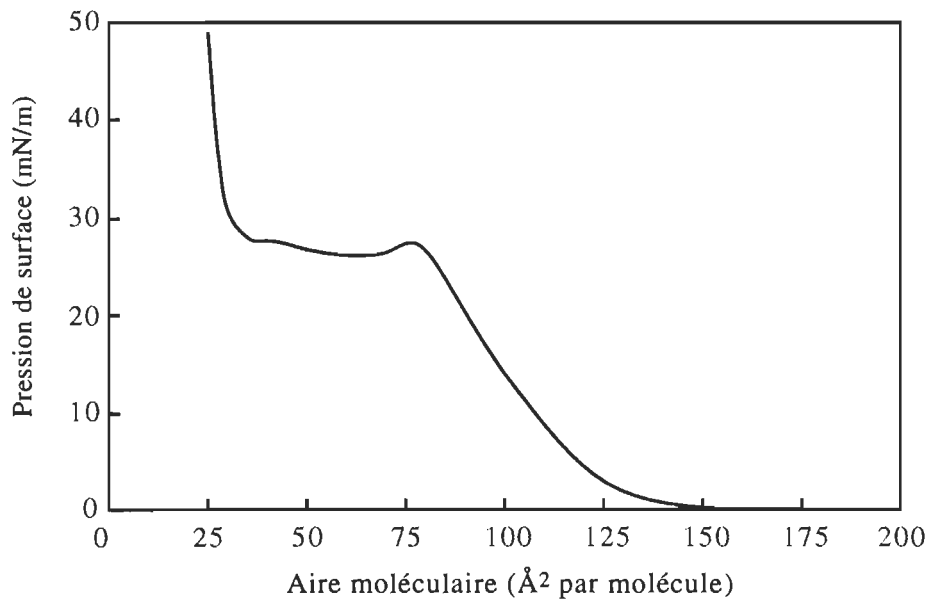


Figure 3.16 Isotherme de pression de surface de la chlorophylle «a»

3.1.3.5.4 Calibration de la balance à torsion

Le principe de la calibration est simple. Il consiste à simuler la pression exercée par un film monomoléculaire étalé sur la sous-phase. Pour ce faire, du côté de la barrière mobile, on suspend un plateau à l'extrémité de la tige de calibration (figure 3.10). Le poids de ce plateau est compensé par un contre poids à l'autre extrémité de la tige. En déposant des masses étalonnées sur le plateau, on simule diverses pressions exercées par un film monomoléculaire.

La calibration se fait en établissant la relation entre l'angle compensateur et la masse posée sur le plateau. Le torque de calibration s'écrit

$$\Lambda_a = ma_g \ell_t \quad 3.8$$

Ici, a_g est l'accélération gravitationnelle, tandis que ℓ_t , représente le bras de levier de la tige. De la condition d'équilibre de torques, on obtient cette fois la relation

$$\theta \equiv \frac{a_g \ell_t}{K} m \quad 3.9$$

Connaissant a_g et ℓ_t , on détermine K de la pente du graphique θ versus m .

3.1.3.6 Adsorption spontanée

Il existe deux variantes de cette technique d'adsorption spontanée: les phases vapeur et liquide. La figure 3.17 montre le dispositif utilisé pour la première.

Dans le récipient, on répand une petite quantité des molécules d'intérêt. Ensuite, la lame sur laquelle sont préalablement déposées les électrodes de base est posée sur un socle. Finalement, un couvercle couvre le tout. Il empêche l'évaporation rapide du liquide, uniformise la vapeur et isole les électrodes d'éventuels contaminants flottant dans l'air ambiant.

Cette technique est d'autant plus adaptée que les molécules d'intérêt sont volatiles. Pour des substances peu volatiles, on peut assister la vaporisation en chauffant légèrement le récipient sur une plaque chauffante.

Depuis les premières observations de W. C. Bigelow, D. L. Pickett et W. A. Zisman⁴², l'adsorption spontanée en phase liquide a attiré l'attention de nombreux chercheurs⁴³⁻⁵⁶. Comme le montre la figure 3.18, il s'agit là d'une méthode fort simple. Les étapes de préparation sont réduites au minimum.

Il suffit d'immerger les électrodes dans une solution contenant les molécules d'intérêt pendant quelques minutes. Les molécules se fixant sur les sites d'adsorption, une couche monomoléculaire se forme. L'adsorption spontanée est un processus qui ne requiert pas

d'énergie. Comme son nom le souligne, il se réalise spontanément. Contrairement au transfert LB, aucune énergie externe, force, ou contrainte n'est appliquée au système.

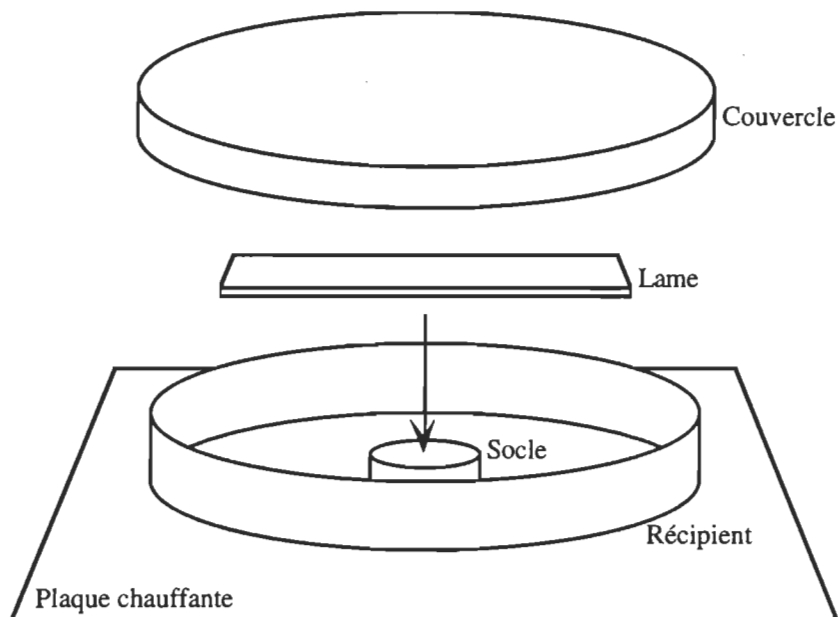


Figure 3.17 Dispositif utilisé pour l'insertion en phase vapeur

Ainsi, certains chercheurs croient que la qualité des films monomoléculaires produits par adsorption spontanée est aussi bonne, sinon meilleure, que celle des monocouches réalisées par la méthodologie LB. Cependant, ce débat est toujours animé et il ne fait pas partie de nos objectifs de discuter les arguments présentés. Comme hypothèse de travail, nous supposons que les deux types de films sont de qualité équivalente.

Compte tenu des charges partielles recouvrant l'oxyde d'aluminium, en mettant en cause le groupe fonctionnel COO^- , les acides gras s'y fixent particulièrement bien.

De plus, nous pouvons supposer que le mécanisme d'adsorption est le même pour tous les acides gras. Toutefois, comme l'interaction chaîne-chaîne est d'autant plus forte que la chaîne des acides gras est longue, en terme d'ordre, on s'attend que l'état d'organisation de la monocouche, lui, soit fonction de la longueur de chaîne.

À cause de la relativement grande solubilité des acides gras à chaîne courte dans l'eau, la technique LB ne permet que difficilement l'obtention de monocouches d'acides gras ayant moins de 13 atomes de carbone. Autorisant la production de couches monomoléculaires d'acides gras aussi courts que C_6 , l'adsorption spontanée représente une alternative élégante à la méthodologie de Langmuir et Blodgett.

Bien sûr, le solvant ne doit pas réagir chimiquement avec les électrodes. Habituellement, on emploie des solvants organiques. Nous avons choisi la famille des alcanes. Des solvants à chaîne courte sont utilisés pour des acides à chaîne courte et *vice versa*. Les conditions de production sont précisées au tableau 3.3.

À l'exception du nettoyage du cylindre et des lames, toutes les manipulations sont exécutées dans la même pièce que celle où se trouve le système à vide. Ainsi, l'immersion des électrodes dans la solution se fait toujours 55 ± 5 s après l'amorce du bris du vide. L'exposition à l'air ambiant est donc minimale. Finalement, la température est de 22 ± 1 °C tandis que le taux d'humidité relative est de 40 ± 5 %.

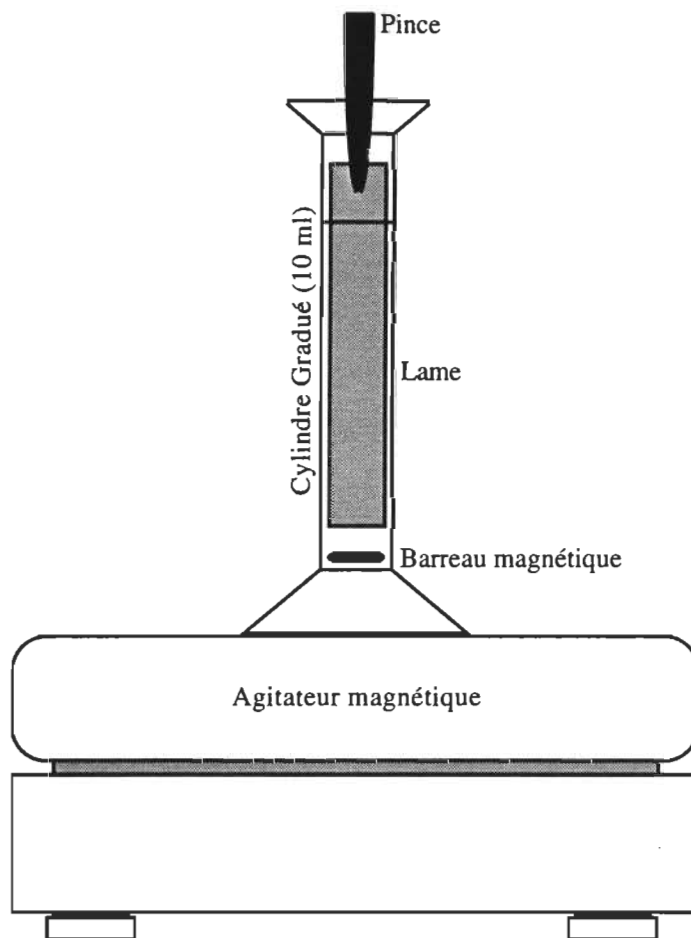


Figure 3.18 Dispositif utilisé pour l'insertion en phase liquide

Pour tous les acides gras, la durée d'immersion est fixée à 5 minutes. Afin de maintenir l'uniformité de concentration de la solution, pendant toute la durée de l'immersion, une agitation par barreau magnétique recouvert de Teflon^{MC} est maintenue.

Nous avons appliqué la méthode de l'adsorption spontanée aussi à la chlorophylle *a*. À cause d'une solution moins concentrée, la durée d'immersion est fixée à 10 minutes.

Tableau 3.3 Conditions de production des films adsorbés

Acide gras ⁵⁷	Pureté (%)	Solvant	Concentration (M)
C ₆ ⁵⁸	Indéterminée	Hexadécane	$1,0 \times 10^{-2}$
C ₆ ⁵⁹	Indéterminée	Tridécane	$1,0 \times 10^{-2}$
C ₇	98	Heptane	$5,0 \times 10^{-3}$
C ₈	+ de 99	Heptane	$5,0 \times 10^{-3}$
C ₁₀	99,5	Décane	$5,0 \times 10^{-3}$
C ₁₁	98	Tridécane	$5,0 \times 10^{-3}$
C ₁₁	98	Hexadécane	$1,0 \times 10^{-2}$
C ₁₂	99,5	Tridécane	$5,0 \times 10^{-3}$
C ₁₈	99	Hexadécane ⁶⁰ (+ 2% de CHCl ₃)	$5,0 \times 10^{-3}$
C ₁₈	99	Dicyclohexyle	$5,0 \times 10^{-3}$
C ₂₄	99	Dicyclohexyle	$1,0 \times 10^{-4}$
Chl a	Indéterminée	Benzène	$3,5 \times 10^{-5}$

3.2 ÉVALUATION DES JONCTIONS

3.2.1 Résistance et capacitance

Avant de passer à la description des méthodes d'évaluation des jonctions, il convient de préciser comment elles sont modélisées du point de vue électrique.

Il est simple de se convaincre qu'une jonction MIM se modélise par une résistance et un condensateur en branchement parallèle. Bien sûr, une conductance peut remplacer la résistance. En cas de modulation sinusoïdale, il est bien connu que la composante capacitive du courant est *en avance* de $\pi/2$ radians (90°) par rapport à la composante résistive.

Comme le montre la figure 3.19, à cause de la configuration «quatre points», les jonctions réalisées pour le présent travail sont complètement caractérisées par six paramètres: R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , ainsi que R_J et C_J .

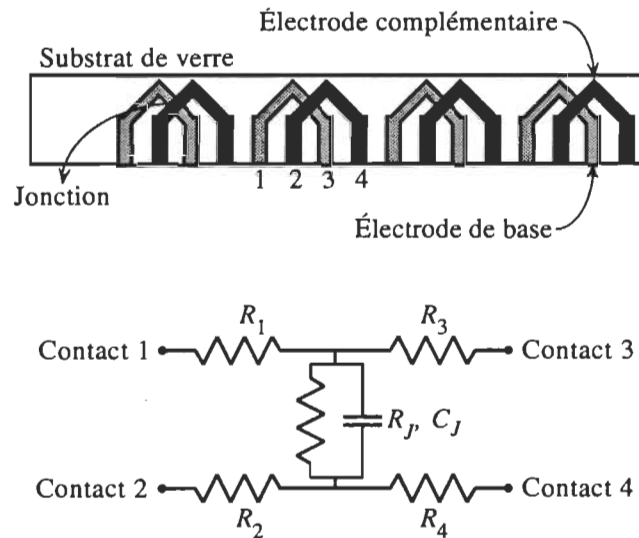


Figure 3.19 Circuit électrique équivalent des jonctions MIM en configuration «quatre points»

Indéniablement, la résistance de la jonction n'est accessible que par les électrodes métalliques. Celles-ci étant très minces, souvent, la résistance qui leur est associée ne peut être négligée vis-à-vis la résistance de la jonction. La configuration quatre points permet de s'affranchir de la résistance associée aux électrodes. Par exemple, en faisant circuler un courant continu entre les contacts 1 et 2, une tension apparaît entre les contacts 3 et 4. Cette tension est *uniquement* déterminée par R_J . De la loi d'Ohm, une mesure de la tension entre les contacts 3 et 4, à l'aide d'un voltmètre à haute impédance d'entrée, permet de déduire R_J . La mesure de C_J requiert l'imposition d'une tension alternative. Une fois la valeur de R_J connue, le procédé ci-dessus peut être appliqué à l'évaluation de C_J . En cas de faible valeur pour C_J , de l'ordre du pF, on doit porter attention aux

capacitances parasites. La contribution majeure à ces capacitances parasites vient des fils reliés au connecteur de circuit imprimé (figure 3.1).

En accord avec ce que nous avons dit au chapitre précédent, la polarisation *directe* est définie de manière à ce que l'électrode de *base* soit polarisée *négativement*. C'est l'électrode complémentaire qui sert de référence. Par exemple, -10 mV signifie que l'électrode de base est polarisée négativement et que la différence de tension entre les électrode est de 10 mV.

Même si les bornes de la jonction sont directement inaccessibles, il est possible de déduire toutes les résistances à partir de mesures faites entre les quatre points de contact. En effet, comme $R_{ij} = R_{ji}$, le nombre d'équations requises se limite à cinq.

Dans le cas de jonctions partiellement rectifiantes, caractérisées par une courbe $I-V$ qui n'est pas antisymétrique, cette hypothèse suppose que lors de la mesure de R_{ji} , le courant dans R_J soit de même sens et de même intensité que lors de la mesure de R_{ij} .

$$R_{12} = R_1 + R_J + R_2 \quad 3.10$$

$$R_{13} = R_1 + R_3 \quad 3.11$$

$$R_{14} = R_1 + R_J + R_4 \quad 3.12$$

$$R_{23} = R_2 + R_J + R_3 \quad 3.13$$

$$R_{24} = R_2 + R_4 \quad 3.14$$

De ces équations on obtient immédiatement les paramètres cherchés.

$$R_1 = \frac{R_{12} + R_{13} - R_{23}}{2} \quad 3.15$$

$$R_2 = \frac{R_{12} + R_{24} - R_{14}}{2} \quad 3.16$$

$$R_3 = \frac{R_{23} - R_{12}}{2} \quad 3.17$$

$$R_4 = \frac{R_{14} - R_{12}}{2} \quad 3.18$$

$$R_J = \frac{(R_{14} + R_{23}) - (R_{13} + R_{24})}{2} \quad 3.19$$

Bien sûr, pour éliminer l'éventuelle contribution de C_J , les mesures doivent se limiter à la partie continue des tensions et courants. À moins d'avis contraire, en tant que paramètre spectral du chapitre suivant, la valeur statique de R_J est donnée pour $V_J = -10 \text{ mV}_{\text{cc}}$.

Pour être plus rigoureux, lorsqu'un échantillon est inséré entre les électrodes, en plus de la couche d'oxyde natif, on doit aussi prendre en compte la résistance et la capacitance de l'échantillon. Comme le montre la figure 3.20, la jonction est considérée comme deux paires résistance-condensateur en configuration parallèle connectées en série.

Une paire représente la couche d'oxyde, tandis que l'autre est associée à l'échantillon. Très souvent, ou bien les chercheurs ne font pas cette distinction, ou bien ils négligent l'influence de la couche d'oxyde. Dans ce cas, on doit parler en terme de résistance *effective*.

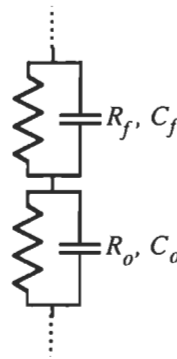


Figure 3.20 Circuit électrique équivalent d'une jonction MIM dopée

Des lois fondamentales des circuits électriques⁶¹ celui de la figure 3.20 se traduit formellement par

$$R_J = R_o + R_f \quad 3.20$$

et

$$\frac{1}{C_J} = \frac{1}{C_o} + \frac{1}{C_f} \quad 3.21$$

L'équation 3.21 peut être utilisée pour déduire l'épaisseur de la couche d'oxyde. Sans aucune hypothèse, elle peut se réécrire sous cette forme⁶².

$$s_o = \frac{\epsilon_{\rho o} \epsilon_v}{C_J} - \frac{\epsilon_{\rho o}}{\epsilon_{\rho f}} s_f \quad 3.22$$

Habituellement, la couche d'oxyde est tellement mince que le courant résistif circulant dans la jonction domine largement le courant capacitif. Sans échantillon pour diminuer l'importance de la contribution résistive, il est pratiquement impossible de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde avec exactitude. Dans le cas d'acides gras en films monomoléculaires, s_f est donné par l'équation 3.6 tandis que l'équation 3.22 représente la méthode la plus certaine pour l'évaluation de s_o . Bien sûr, l'exactitude est fonction de l'aire de la jonction effectivement couverte par le film. Plus la fraction trouée est importante, moins les valeurs déduites de l'équation 3.22 sont exactes.

À des fins de comparaison avec la littérature, à propos des constantes diélectriques, nous adoptons la valeur 8 pour l'oxyde d'aluminium et 2,1 pour le film d'acide gras⁶³.

Finalement, il est simple d'établir que la conductance spécifique est liée à la conductivité par

$$G'_J = \frac{\sigma_o \sigma_f}{\sigma_f s_o + \sigma_o s_f} \quad 3.23$$

En assumant que la conductivité de la couche d'oxyde est similaire à la conductivité du film organique, la conductivité effective ou apparente se calcule à partir de

$$\sigma_{eff} = 1 \times 10^{-6} G'_J (s_o + s_f) \quad 3.24$$

Ici, [S/cm, S/mm², Å].

À propos de la conductance et de la capacitance spécifique, l'aire des jonctions est mesurée à l'aide d'un microscope optique (50×) et d'une table de déplacement «X-Y». Les mesures sont exactes à 0,1%.

3.2.2 Mise en évidence de l'effet tunnel: paramètres usuels

En vue de pratiquer la SETI, il est important de s'assurer que l'effet tunnel domine la conduction électronique dans la jonction sous investigation. Pour mettre en évidence la manifestation de l'effet tunnel, trois paramètres sont fréquemment utilisés.

- 1 *Dépendance exponentielle de la conductivité*
- 2 *Indépendance de la conductivité vis-à-vis la température*
- 3 *Observation de la bande interdite*

Pris individuellement, ces paramètres ne peuvent être considérés comme *preuve* que l'effet tunnel domine la conduction électronique. Selon ce qu'on observe, ce sont plutôt des arguments en faveur ou en défaveur de l'effet tunnel.

Il y a une autre mise en garde. À propos des films monomoléculaires, même si les paramètres ci-dessus indiquent la manifestation de l'effet tunnel, rien ne garantit qu'il se produit à *travers* le dépôt monomoléculaire. Par exemple, en supposant qu'une monocouche «troué» se trouve sur l'électrode de base préalablement oxydée, lors de la déposition de l'électrode complémentaire, les trous ou pores s'empliront de métal. *La monocouche* sera alors court-circuitée. Certes, l'effet tunnel pourra surgir, mais uniquement à travers la couche d'oxyde natif. À raison, les paramètres ci-dessus montreront tous les signes caractéristiques de l'effet tunnel. Néanmoins, il y a risque qu'ils soient interprétés, à tort, comme la manifestation de l'effet tunnel à *travers la couche monomoléculaire*.

Ginnai, Oxley et Pritchard⁶⁴ avancent que l'observation de l'effet tunnel inélastique représente *la preuve* de l'effet tunnel à travers la couche monomoléculaire. Parce que les électrons subissant l'effet tunnel ont toujours la possibilité d'exciter les molécules se trouvant en périphérie des éventuels pores, nous n'admettons pas l'argument de Ginnai, Oxley et Pritchard. Nous revenons sur cet important thème dans les prochains chapitres.

Finalement, à cause de la faible séparation interélectrode vis-à-vis un trou dans une couche monomoléculaire, le courant mesuré sera plus intense qu'attendu. Un artefact est ainsi créé. Nous le verrons, la présence d'un seul trou suffit à perturber de manière importante les caractéristiques électriques de la jonction.

De plus, il est très difficile de s'assurer qu'il n'y a pas de pores; c'est-à-dire que le film monomoléculaire n'est pas court-circuité. C'est probablement la raison pour laquelle la plupart des études sur l'effet tunnel à travers les couches monomoléculaires n'abordent pas cet aspect.

3.2.2.1 Dépendance exponentielle de la conductivité

Telle que présentée au chapitre précédent, la décroissance de la conductivité en fonction de la séparation interélectrode est extrêmement rapide. Cette décroissance est unique à la conduction par effet tunnel électronique. Même si certains mécanismes de conduction électronique autres que l'effet tunnel sont fonction de la séparation interélectrode⁶⁵, dans le contexte qui nous concerne (isolant ultraminesces, jonction MIM, absence d'illumination), aucun mécanisme de conduction ne possède la dépendance caractéristique de l'effet tunnel électronique. Ainsi, la décroissance exponentielle du courant avec une distance caractéristique de l'ordre de l'ångström est usuellement interprétée comme la manifestation de l'effet tunnel électronique.

Toutefois, la rugosité des électrodes joue un rôle important. Ce n'est pas la séparation interélectrode *moyenne* qui détermine l'ordre de grandeur du courant; c'est plutôt la *plus petite séparation* interélectrode. Or, à propos des jonctions MIM, il apparaît très difficile, voir impossible, de repérer la région de plus faible séparation et mesurer l'éloignement des électrodes. En général, on ne mesure facilement que les valeurs moyennes. Tel est le cas de la séparation déduite des mesures de capacitance. Le manque de reproductibilité est d'autant plus probable que la rugosité des électrodes est importante. La perte de précision associée à la rugosité rend hasardeuse les analyses de l'effet tunnel uniquement

fondées sur la dépendance exponentielle de la conductivité en fonction de la séparation interélectrode.

Constituant une extension naturelle à la mesure de la décroissance exponentielle, on peut procéder à l'ajustement paramétrique de la caractéristique courant-tension. Cependant, comme une multitude de modèles existent (tableau 2.2), faire le bon choix n'est pas chose triviale. De plus, *a priori*, rien n'empêche que plus d'un mécanisme de conduction électronique aient lieu simultanément. La sélection de l'expression théorique est donc difficile et incertaine.

L'ajustement paramétrique est une procédé plutôt exclusif. Un ajustement valable ne constitue pas la preuve de l'effet tunnel. Plutôt, s'il s'avère impossible d'ajuster *au moins une* courbe théorique valable, l'effet tunnel en tant que mécanisme de conduction dominant est difficile à soutenir.

Finalement, de nombreux paramètres peuvent figurer dans l'équation du courant total. Nous retrouvons là le problème typique aux ajustements paramétriques: la corrélation des paramètres⁶⁶. À cause du nombre croissant de degrés de liberté, le risque de corrélation est d'autant plus élevé qu'il y a de paramètres à ajuster. En présence de corrélation, l'inexactitude commise sur un paramètre peut être compensée par une autre pour fournir une combinaison qui ajuste bien la courbe. Subséquemment, de telles corrélations rendent les ajustements paramétriques équivoques.

3.2.2.2 Indépendance de la conductivité vis-à-vis la température

Nous l'avons vu au chapitre précédent, la probabilité de transmission d'une barrière à effet tunnel est d'autant plus grande que l'énergie des particules incidentes est élevée. Lorsque la température s'accroît, la conductivité de la jonction MIM fait de même. Ceci est contraire à la conduction métallique telle que reflétée par la loi de Mathiessen⁶⁷.

De plus, ce sont essentiellement les électrons au voisinage du niveau de Fermi qui contribuent au courant tunnel. Lorsque la température initialement voisine de 0 K atteint TP, pour une barrière de l'ordre de l'eV, la modification de la distribution de Fermi est relativement légère. En conséquence, la dépendance thermique de la conductivité associée à l'effet tunnel est plutôt faible.

Cela étant, un *faible accroissement* de la résistance de la jonction en fonction d'un abaissement de température important est interprété comme la manifestation de l'effet tunnel.

Néanmoins, il existe divers mécanismes de conduction qui ont une dépendance complexe vis-à-vis la température⁶⁸⁻⁷⁰. En particulier, nous pensons à la conduction par sauts multiples ainsi qu'aux effets Frenkel-Poole et Schottky. Si des mécanismes agissant en sens opposés sont simultanément présents, il peut y avoir des effets compensatoires qui rendent l'effet thermique global relativement indépendant de la température.

3.2.2.3 Observation de la bande interdite

L'observation de la bande interdite est certainement le moyen le plus sûr de mettre en évidence la manifestation de l'effet tunnel⁷¹⁻⁷³. Répétons-le, l'ensemble des travaux de Giaever à ce sujet, lui a valu le prix Nobel de physique de 1974.

À la section 2.2.3, nous avons montré que les jonctions NIS à 0 K n'autorisent pas la conduction électronique tant que la différence de potentiel ou la tension imposée entre les électrodes ne respectent pas la condition suivante

$$|eV| > \Delta \quad \text{ou} \quad |V| > \frac{\Delta}{e} \quad 2.70$$

Faisant référence à la figure 2.15, lorsque $|V| < \Delta/e$, à cause de la bande d'états interdits de l'électrode supraconductrice, les électrons ne peuvent émerger du côté transmis. L'effet tunnel n'est pas permis et le courant reste nul. Dans ces conditions, une courbe de conductance dynamique, c'est-à-dire la première dérivée de la courbe courant-tension, montre un "puits" de conductance localisé au voisinage de $0 V_{cc}$.

Seule la conduction électronique par effet tunnel est susceptible de produire un tel puits. Il est certain que si ce puits est observé, c'est que l'effet tunnel est en vigueur au sein de la jonction.

Lorsque la température de la jonction est au delà de la température critique la plus élevée des deux électrodes, l'état supraconducteur disparaît. Il en est de même pour le puits de conductance. Ainsi, l'observation de ce dernier n'est pas toujours applicable. En fait, il est rarement rapporté.

Toutefois, à notre avis, ce paramètre demeure sous-exploité. En particulier, il est possible d'en donner une définition quantitative qui permet une mesure de l'importance relative de la conduction électronique par effet tunnel. C'est là le propos de la prochaine section.

3.2.3 Facteur de qualité

3.2.3.1 Définition formelle

Si la séparation interélectrode est très grande, l'effet tunnel peut être faible à un point tel que la conductivité qui lui est associée est voisine de celle des meilleurs isolants. Les mécanismes de conduction de volume deviennent alors compétitifs. Certes, plusieurs mécanismes de conduction volumiques peuvent se manifester simultanément et la présence d'un seul de ces mécanismes peut faire en sorte que l'effet tunnel électronique ne soit plus dominant. Cette "turbulence électronique" est bien sûr néfaste à la SETI.

Si seul l'effet tunnel électronique prend part à la conduction d'une jonction NIS, à 0 K, la conductance dynamique hors tension, g_o (lorsque $V_{cc} = 0$ V), est nulle. Comme le montre la figure 3.21, la présence de mécanismes de conduction de volume rend cette valeur non nulle; $g_o > 0$. La profondeur du puits de conductance nous informe donc sur l'importance

relative de l'effet tunnel. Quantitativement, nous définissons cette importance à l'aide du facteur de qualité, Q .

$$Q \equiv \frac{g_h - g_o}{g_h} \quad 3.25$$

En pratique, la mesure de g_h se fait en polarisation directe à -30 ou -60 mV.

En absence de tension modulée et dans la limite du zéro absolu ce facteur s'identifie au rapport du courant tunnel au courant total produit par l'ensemble des mécanismes de conduction. Dans ces conditions, $g_h = g_t + g_v$ et $g_o = g_v$. D'où

$$Q = \frac{g_t}{g_t + g_v} \quad 3.26$$

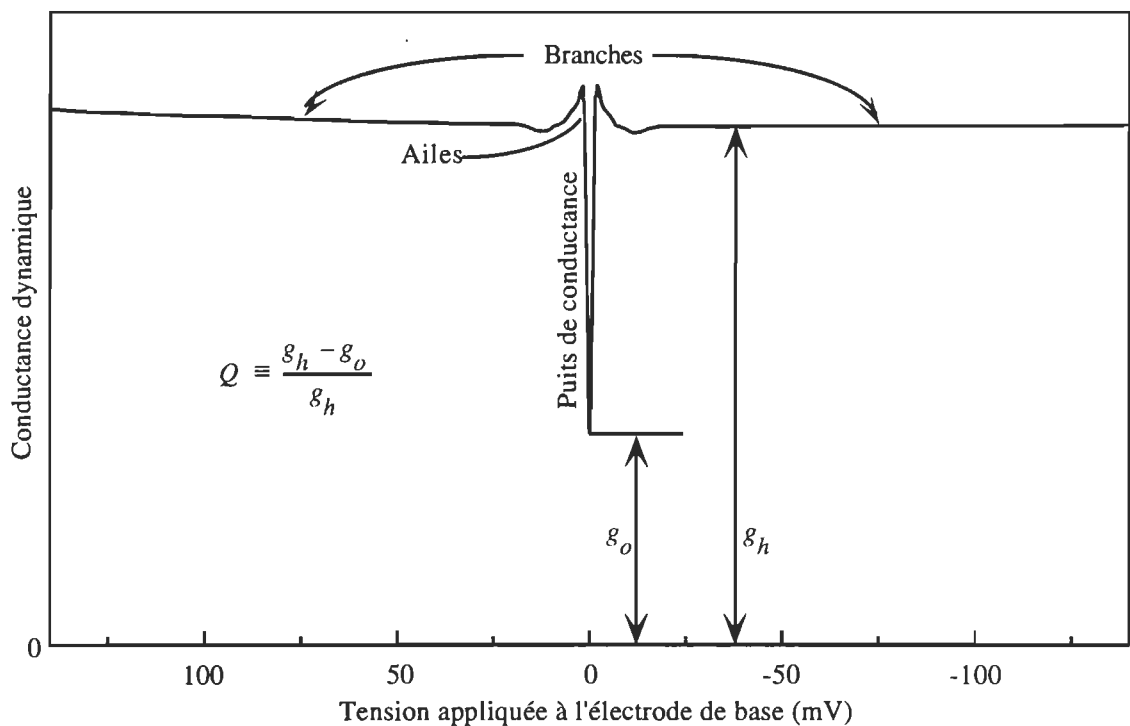


Figure 3.21 Courbe de conductance dynamique d'une jonction NIS type

Lorsque la conductivité de volume est inexistante, le facteur de qualité s'identifie à l'unité. *A contrario*, en absence de conduction par effet tunnel, ce facteur est nul. Quand la conduction volumique est aussi importante que la conduction tunnel, le facteur de qualité vaut 1/2. En caractérisant la pondération relative de l'effet tunnel par rapport à l'ensemble des mécanismes de conduction, le facteur Q caractérise la qualité de la jonction à l'égard de l'effet tunnel.

Il est simple de constater que le facteur de qualité peut aussi se définir en terme de résistance dynamique.

$$Q \equiv \frac{r_o - r_h}{r_o} \quad 3.27$$

La présence de mécanismes de conduction de volume n'est pas l'unique cause de conductivité hors tension non nulle. Deux raisons viennent spontanément à l'esprit.

1 *L'effet de la température*

En référence aux figures 2.14 et 2.15, on comprend que du strict point de vue de la mesure, la température joue un rôle *analogue* à une conductivité de volume. En effet, l'agitation thermique est d'autant plus grande que la température de l'échantillon est éloignée du zéro absolu. Suivant la distribution de Fermi, cette agitation excite toujours un certain nombre d'électrons par plus de Δ au delà du niveau de Fermi. Les électrons de ces niveaux sont alors susceptibles d'atteindre les états libres se situant au-dessus de la bande interdite de l'électrode supraconductrice. En conséquence, la conductance dynamique hors tension est non nulle. Dans ce cas, $Q < 1$ même si l'effet tunnel est le seul mécanisme de conduction. Cet effet de la température est accentué par le fait que $\Delta(T)$ diminue lorsque T augmente.

2 *L'effet d'une tension de modulation*

Pour des raisons présentées dans une prochaine section, la mesure des paramètres électriques des jonctions MIM est effectuée à l'aide d'une technique dite de «modulation». Cette technique suppose l'oscillation du niveau de Fermi de l'électrode de base par rapport à l'électrode complémentaire. Pratiquement, l'amplitude de cette oscillation est approximativement égale à Δ . On le comprend, cette modulation exalte l'effet de l'étalement thermique et augmente la conductance hors tension.

En conclusion, ces deux effets dégradent l'*exactitude* de la mesure qu'on peut attendre du facteur de qualité. Toutefois, afin de répondre à la question de la séparation interélectrode maximale supportant l'effet tunnel électronique, nous cherchons les conditions qui minimisent Q . Par extrapolation, nous déterminons la séparation interélectrode qui correspond à un facteur de qualité nul. Dans ce cas, c'est la *précision* de la mesure qui prime, pas l'*exactitude*.

En pratique, un facteur de qualité voisin de 0,6 indique que l'effet tunnel domine largement.

3.2.3.2 Terminologie

Le lecteur aura certainement remarqué que la définition que nous donnons ici au facteur de qualité ne correspond pas à celle rencontrée, par exemple, en optique ou encore en

électronique. En effet, dans ces domaines, le facteur de qualité sert à caractériser la “finesse”, c’est-à-dire la hauteur, ou profondeur, relative des modes oscillants en résonance. Formellement, en terme de fréquence, il est défini par le quotient de la position spectrale du mode concerné sur sa largeur spectrale à mihauteur. On le comprend, ce facteur caractérise la qualité de syntonisation des dispositifs résonants. En quelque sorte, le facteur de qualité constitue une mesure de l’idéalité.

Bref, tel que fait pour les besoins de cette thèse, dans la mesure où le facteur de qualité sert à caractériser le degré d’idéalité des dispositifs expérimentaux, il n’y a pas d’abus de langage à définir le facteur de qualité comme nous le faisons.

De plus, cette situation se compare bien à celle du facteur (ou figure) de mérite, encore une fois, fréquemment rencontré en optique ou en électronique. Ici aussi, aucune définition stricte existe. Formellement, ici il s’agit d’un quotient; le rapport d’une combinaison de paramètres qu’on cherche à maximiser sur une combinaison de paramètres qu’on cherche à minimiser. De cette manière, le facteur de mérite caractérise le rapport “qualité/prix” de divers dispositifs.

Par conséquent, à l’instar du facteur de mérite, le facteur de qualité est un concept “floue” et son applicabilité peut être étendue.

3.2.4 Spectres

Pour tirer profit du facteur de qualité, il est intéressant de suivre l’évolution de ce dernier en fonction de la séparation interélectrode. À l’aide de l’équation 3.22, on voit que c’est *via* la capacitance qu’on a accès à la séparation interélectrode.

Bien sûr, la mesure de la résistance et de la capacitance des jonctions à effet tunnel procure une information indispensable à leur caractérisation. Certainement, l’information spectroscopique intéresse tout autant. Pour des raisons pratiques, c’est en dernier lieu qu’on procède à la caractérisation spectrale.

Jusqu’à ce jour, les spectromètres à effet tunnel ne sont pas commercialisés. Il doivent être réalisés à la pièce. Plusieurs sont décrits par la littérature⁷⁴⁻⁹⁷ et au début du présent projet d’études, nous nous sommes inspirés de celle-ci afin de réaliser notre premier spectromètre. Nous y faisons référence en le désignant «spectromètre originel».

Pour des raisons de simplicité expérimentale, les spectromètres usuels livrent, non pas d^2I_T/dV_{CC}^2 versus V_{CC} , mais plutôt d^2V_T/dI_{CC}^2 versus V_{CC} . Malheureusement, ce type de spectre n’est qu’exceptionnellement calibré en intensité. Les comparaisons spectrales sont donc limitées. Certains chercheurs⁹⁸⁻¹⁰⁰ ont établi des algorithmes de calibration. Toutefois, les procédures invoquées sont peu conviviales et soumises à certaines conditions qui ne sont pas toujours satisfaites. Ces conditions sont exposées dans une prochaine section.

Le prix de la simplicité ne se limite pas à la calibration. Les spectromètres usuels de la SETI ne donnent qu'une seule information: le spectre. Usuellement, la caractérisation des jonctions à effet tunnel est donc partielle.

À cause de notre désir de mieux caractériser les jonctions MIM à effet tunnel, et compte tenu des performances tout à fait moyennes du spectromètre originel, nous avons conçu un spectromètre à effet tunnel d'un genre nouveau¹⁰¹. Parce que toutes les valeurs fournies sont absolues, nous y faisons référence en tant que «spectromètre calibré».

Nous en parlons plus longuement ci-dessous, que ce soit dans une configuration à deux ou quatre points, une analyse mathématique originale de la technique de modulation nous permet d'obtenir *tous* les paramètres électriques qui intéressent la SETI. C'est-à-dire

- 1 *La caractéristique I-V*
- 2 *La conductance dynamique*
- 3 *La capacitance dynamique et sa dérivée*
- 4 *Le spectre tunnel*

Ils sont obtenus en *une seule séance* de mesures. Ce nouvel instrument n'est pas formé par un amalgame de circuits où chacun est dédié à la mesure d'un paramètre. Il s'agit d'un circuit unique qui assure la mesure *calibrée* de tous les paramètres mentionnés.

En SETI, la capacitance dynamique et sa dérivée sont de peu d'intérêt. Néanmoins, ces grandeurs peuvent s'avérer utiles, par exemple, dans le cas de jonctions à semiconducteurs. En fait, dès lors qu'on s'intéresse aux caractéristiques courant-tension, ce circuit est suffisamment versatile pour trouver une multitude d'applications.

3.3 DESCRIPTION DES SPECTROMÈTRES

À partir d'ici, il est important de faire la distinction entre les courants résistif et capacitif.

3.3.1 Technique de modulation

3.3.1.1 Type de modulation

En vue d'obtenir la deuxième dérivée de la caractéristique I_r-V_{cc} , une variété de techniques existent. La plus intuitive est certainement la dérivation assisté par ordinateur de la courbe I_r-V_{cc} acquise par numérisation. Cependant, les systèmes d'acquisition usuels n'ont pas la résolution nécessaire pour discriminer facilement des variations de conductance aussi petites que ce que requiert la SETI; une partie dans 10^5 . À cause de sa sensibilité supérieure, pour les deux spectromètres réalisés, nous avons opté pour la technique de modulation.

Certainement, une combinaison de techniques analogique et numérique est possible. Par exemple¹⁰², une technique de modulation peut fournir $dI_r/dV_{cc}-V_{cc}$ tandis qu'une dérivation assisté par ordinateur de cette courbe donne $d^2I_r/dV_{cc}^2-V_{cc}$.

Les deux spectromètres réalisés au cours de cette thèse sont entièrement analogiques. Aucune dérivation numérique n'est effectuée. Toutefois, afin de faciliter le traitement des données, vers la fin du présent travail, nous avons ajouté un ordinateur pour la numérisation des courbes rendues par le spectromètre calibré; le second spectromètre réalisé¹⁰³.

L'essence de la technique de modulation est illustrée à la figure 3.22. Elle tire profit du comportement non linéaire des jonctions MIM soutenant l'effet tunnel inélastique. On ne comprend bien, pour n'importe quel dispositif, la non linéarité est d'autant plus importante que la caractéristique I_r-V_{cc} qui lui est associée s'écarte de la droite.

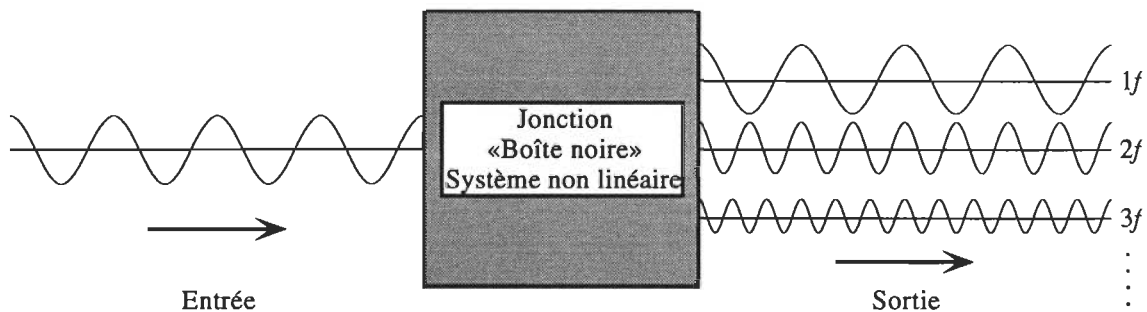


Figure 3.22 Jonction MIM en tant que système non linéaire

Tout dispositif non linéaire soumis à une excitation (signal d'entrée) sinusoïdale génère une réponse (signal de sortie) distordue. En désignant par f la fréquence du signal d'excitation, la réponse du système est formée par la superposition d'une série infinie de sinusoïdes de fréquences $1f, 2f, 3f, \dots$. Les composantes $2f, 3f, \dots$, sont dites «harmoniques». C'est la non linéarité du système qui en est la source.

Nous le faisons en détails ci-dessous, à partir d'un développement en série de Taylor de la caractéristique *réponse-excitation*, on peut montrer que l'amplitude de la composante nf est proportionnelle à la $n^{\text{ième}}$ dérivée de la caractéristique I_r-V_{cc} . La réponse étant composite, afin d'obtenir la dérivée désirée, il s'agit de filtrer la réponse pour ne conserver que la composante d'intérêt. En pratique, l'extraction et la mesure des composantes $1f$ et $2f$ se font à l'aide d'amplificateurs à accord de phase¹⁰⁴.

De plus, par une heureuse propriété, fonction de la constante de temps sélectionnée, les détecteurs à accord de phase sont caractérisés par une bande passante très étroite. Ceci permet l'extraction de signaux faibles noyés dans un bruit de fond. Le signal cherché peut être quelques ordres de grandeur plus faible que le niveau de bruit.

Bien sûr, en pratique, le courant comme la tension peut agir en tant que variable indépendante. Si on impose la tension, le courant devient la variable dépendante et *vice versa*. Selon qu'on utilise une source de courant ou de tension, deux possibilités se présentent: respectivement, la modulation du courant ou la modulation de la tension. Dans le premier cas, la caractéristique *réponse-excitation* est V_r-I_{cc} tandis que dans le deuxième il s'agit de I_r-V_{cc} . En modulant la tension on obtient la courbe $d^2I_r/dV_{cc}^2-V_{cc}$ tandis qu'en modulant le courant c'est plutôt $d^2V_r/dI_{cc}^2-V_{cc}$ qui est mesuré.

Plus facilement reliée à la théorie de la SETI présentée au chapitre 2, la première de ces courbes présente plus d'intérêt. De plus, contrairement à la seconde courbe, elle s'applique aussi bien aux dispositifs à résistance dynamique négative. Chaque type de modulation a ses avantages et ses inconvénients. Le tableau 3.4 résume les principaux.

Tableau 3.4 Comparaison des avantages et inconvénients des deux types de modulation

Type de modulation	Inconvénients	Avantages
Courant	-Données incomplètes -Données non calibrées -Résolution non constante	-Circuit électronique simple
Tension	-Circuit électronique complexe	-Données complètes -Données calibrées -Résolution constante -S'applique aux dispositifs à résistance dynamique négative -Permet comparaison directe avec les modèles théoriques

3.3.1.2 Modulation du courant

La modulation du courant est le type d'excitation utilisé pour la réalisation du spectromètre originel; celui conçu et réalisé au début du projet de recherche. La figure 3.23 illustre son application.

Le courant représente l'excitation, la variable indépendante, tandis que la tension apparaissant aux bornes de la jonction qui décrit la réponse, la variable dépendante. On le voit

bien de la figure 3.23, au voisinage d'une tension critique, l'imposition d'un courant *pu-
rement* sinusoïdal génère une réponse distordue.

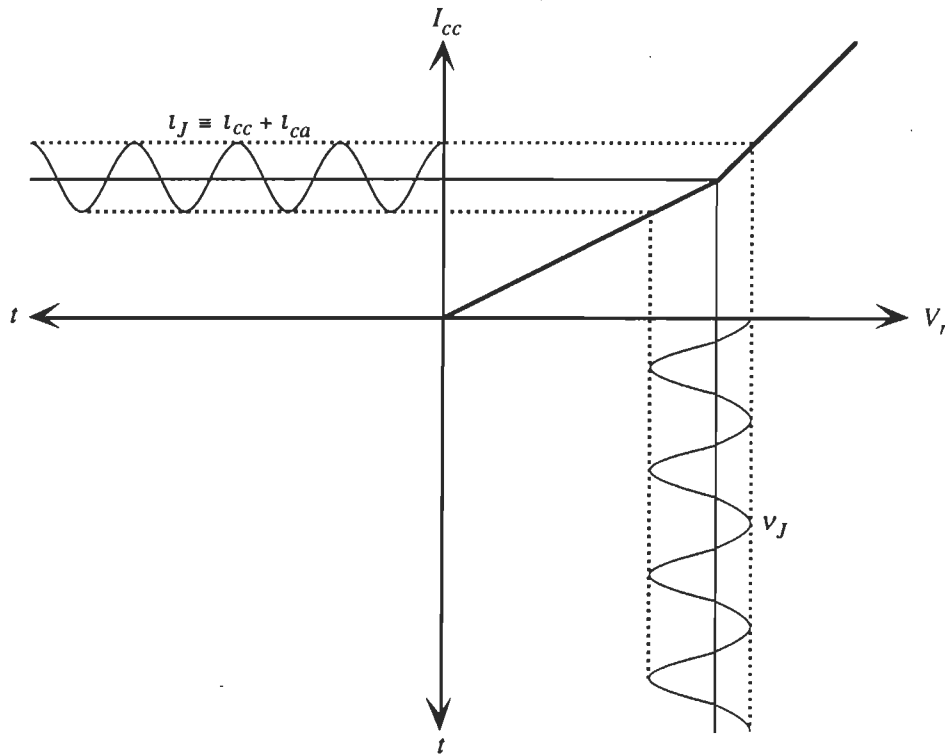


Figure 3.23 Principe de la technique de modulation (appliquée au courant)

Malheureusement, ce type de modulation véhicule l'information concernant la courbe $d^2V_r/dI_{cc}^2-V_{cc}$. Toutefois, il est possible d'établir une relation de correspondance entre $d^2V_r/dI_{cc}^2-V_{cc}$ et $d^2I_r/dV_{cc}^2-V_{cc}$. Effectivement, en écrivant

$$I_r = G(V_{cc})V_{cc} \tag{3.28}$$

et en effectuant les dérivations requises, on trouve facilement la relation cherchée.

$$\frac{d^2I_r}{dV_{cc}^2} = -\left[\frac{dI_r}{dV_{cc}}\right]^3 \frac{d^2V_r}{dI_{cc}^2} \tag{3.29}$$

En principe, connaissant une courbe on peut déduire l'autre. Lorsque certaines conditions sont satisfaites, cette relation peut servir de base à une éventuelle calibration. Toutefois, soulignons que cette équation est d'applicabilité limitée. Deux conditions doivent être satisfaites pour déduire $d^2I_r/dV_{cc}^2-V_{cc}$ de $d^2V_r/dI_{cc}^2-V_{cc}$.

- 1 La conductance statique, G , doit varier faiblement en fonction de V_{cc} .

2 La relation V_r-I_{cc} doit être univoque.

Nous le verrons au chapitre suivant, même dans le cas de simples jonctions MIM, la première condition n'est pas toujours satisfaite. Quant à elle, la deuxième condition empêche d'appliquer la technique de modulation *du courant* aux dispositifs à résistance dynamique négative. En SETI, une telle circonstance se présente dans le cas de jonctions SIS.

Finalement, de la figure 3.23, à cause des portions sinusoïdales «négatives» plus importantes que les portions «positives», on comprend que l'apparition d'une tension distordue génère une composante continue qui sous-évalue la position réelle des tensions critiques. Il est clair que l'importance de cette sous-évaluation est déterminée à la fois par la non linéarité de la jonction et l'amplitude du courant de modulation. Comme le changement de pente est usuellement de l'ordre d'une partie dans cent et que l'amplitude de la tension aux bornes de la jonction est de l'ordre de 1 mV, l'imprécision sur la position est négligeable et ne constitue pas un problème significatif.

Bref, nous croyons que la mesure directe et calibrée de $d^2I_r/dV_{cc}^2-V_{cc}$ est préférable. C'est la modulation de la tension qui l'autorise.

3.3.1.3 Modulation de la tension

La modulation de la tension est le type d'excitation utilisé pour la réalisation du second spectromètre; le spectromètre calibré, conçu et réalisé plus tardivement au cours du projet de recherche. La figure 3.24 illustre son application.

En plus d'être plus utile en vue d'éventuelles comparaisons quantitatives avec les prédictions théoriques, la courbe $d^2I_r/dV_{cc}^2-V_{cc}$ a le mérite de rester définie pour les jonctions à résistance négative.

Contrairement à ce qu'on trouve jusqu'à ce jour dans la littérature, notre développement formel est *sans approximations*. L'idée essentielle de ce formalisme consiste à *considérer la tension électrique comme une grandeur complexe*.

On le voit bien de la figure 3.24, au voisinage d'une tension critique, le courant résultant ne peut demeurer purement sinusoïdal. La distorsion est d'autant plus grande que le changement de pente est important. Dans le cas d'une «cassure» brusque de la caractéristique I_r-V_{cc} autrement linéaire, le courant instantané est constitué de deux sinusoïdes d'amplitudes différentes: \tilde{I}_+ pour la partie supérieure et \tilde{I}_- pour la partie inférieure. La différence de ces amplitudes, $\Delta\tilde{I}$, est donnée par le changement de pente. *Via* l'expansion de la réponse en série de Fourier, il n'est pas difficile d'en arriver à l'expression du courant *instantané*.

$$i_r = (I_{cc} + \frac{1}{\pi}\Delta\tilde{I}) + \langle\tilde{I}\rangle \cos(\omega t) + \frac{2}{\pi}\Delta\tilde{I} \sum_{h=2}^{\infty} \frac{g(h)}{h^2-1} \cos(h\omega t) \quad 3.30$$

où

$$\Delta\tilde{I} \equiv \tilde{I}_+ - \tilde{I}_- = \Delta G \tilde{V}_{mod} \quad 3.31$$

et

$$\langle\tilde{I}\rangle \equiv \frac{(\tilde{I}_+ + \tilde{I}_-)}{2} = \langle G \rangle \tilde{V}_{mod} \quad 3.32$$

avec

$$g(h) = \begin{cases} 0 & \text{si } h > 2 \text{ et impair} \\ -(i^h) & \text{si } h \geq 2 \text{ et pair} \end{cases} \quad 3.33$$

Dans l'équation 3.31, ΔG représente le changement de conductance de part et d'autre de la tension critique tandis que dans 3.32, $\langle G \rangle$ symbolise la valeur moyenne. Nous faisons référence à ce modèle en tant que modèle de la «cassure brusque».

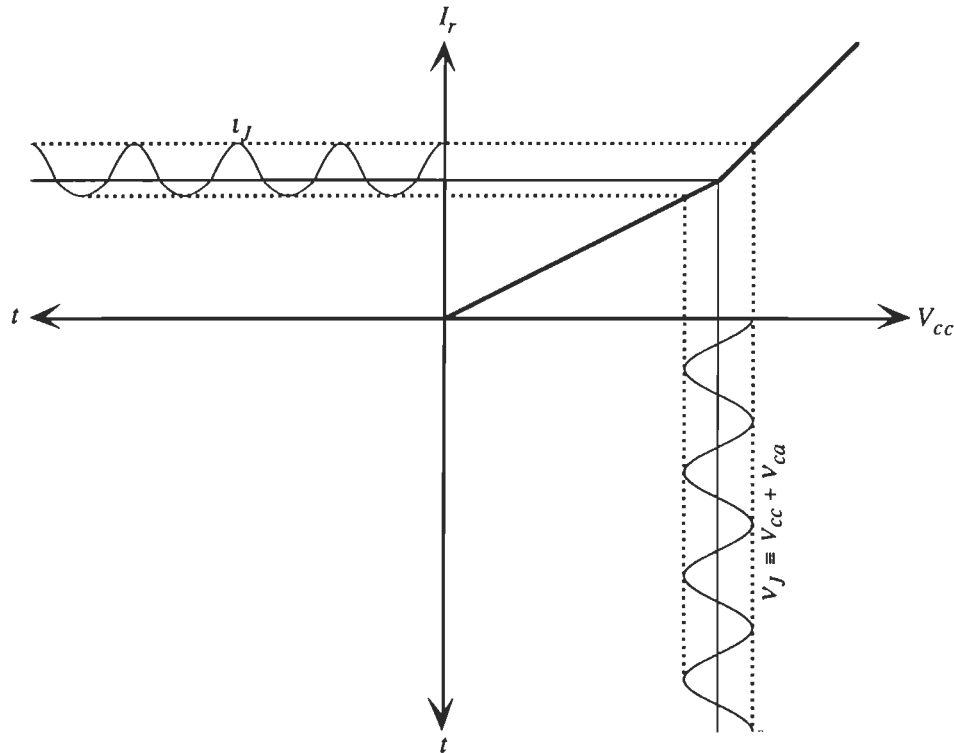


Figure 3.24 Principe de la technique de modulation (appliquée à la tension)

Du troisième terme de 3.30, ce simple modèle montre l'origine des harmoniques associées aux changements de conductance. Toutefois, il est limité aux brusques changements de conductance. La réalité est plus complexe. Chaque potentiel critique s'étale sur une certaine gamme de tension. Afin de traiter cette situation, dans les

paragraphes qui viennent nous développons la théorie générale de la technique de modulation. C'est ce développement original qui nous a permis la conception du spectromètre calibré.

En tant que nombre complexe, le signal de modulation porte plus d'information qu'une grandeur réelle. Dans notre contexte, il s'agit de *l'amplitude et de la phase* des composantes capacitive et résistive du courant. Les parties imaginaire et réelle en notation "cartésienne", ou bien la norme et la phase en notation polaire, sont facilement déterminées à l'aide d'un détecteur à accord de phase.

La tension *instantanée* aux bornes d'une jonction est formée par la superposition de deux signaux. Un potentiel de balayage, V_{cc} , qui règle l'énergie des électrons subissant l'effet tunnel ainsi, qu'une tension alternative, v_{ca} , utilisée en tant que signal d'excitation ou de modulation. Ainsi

$$v_J \equiv V_{cc} + v_{ca} \equiv V_{cc} + \tilde{V}_{mod} e^{i\omega t} \quad 3.34$$

Ici, \tilde{V}_{mod} est un nombre réel: la phase initiale, à $t = 0$, est nulle.

Il est simple de s'en convaincre de la figure 3.24, deux potentiels critiques ne seront entièrement distinct dans leur effet sur I_J , que si l'amplitude du signal de modulation est inférieur à leur séparation. Le pouvoir de résolution du spectromètre est donc inversement proportionnel à l'amplitude du signal de modulation. Cependant, si le signal d'excitation est faible, la réponse fait de même. C'est d'un compromis entre résolution et rapport signal sur bruit qu'on fixe l'amplitude. Typiquement, elle est de 1 mV.

Lorsque la capacitance de la jonction n'est pas négligée, le courant instantané est formé de la superposition d'un courant résistif, i_r , et d'un courant capacitif, i_c . Comme toujours, la composante capacitive est en *avance* de $\pi/2$ radians (90°) par rapport à la composante résistive. Nous y reviendrons à la section 3.3.3.2.

Dans le cas de jonctions MIM, la capacitance est indépendante de la tension appliquée. Seule la caractéristique I_r - V_{cc} présente un intérêt. Lorsque cette caractéristique n'est pas linéaire, la loi d'Ohm n'est plus valable et une approche plus générale est requise.

Parce que la réponse de la jonction est périodique, il est toujours possible de l'exprimer à partir d'une série de Fourier.

$$i_r = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \tilde{I}_h e^{ih\omega t} \quad 3.35$$

Les coefficients de pondération, \tilde{I}_h , représentent les harmoniques générées par le comportement non linéaire de la jonction. L'amplitude crête de ces coefficients est donnée par la transformée de Fourier temporelle de la réponse *globale*.

$$\tilde{I}_h = \frac{\omega}{2\pi} \int_{-\pi/\omega}^{+\pi/\omega} I_r e^{-ih\omega t} dt \quad 3.36$$

avec $h = 0, 1, 2, 3, \dots$, et bien sûr

$$I_r \equiv I_r(V_J) \quad 3.37$$

A priori, cette fonction est inconnue. Néanmoins, elle peut toujours être représentée par une série de Taylor.

$$I_r(V_J) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (V_J - V_{cc})^k \frac{d^k}{dV_{cc}^k} I_r(V_{cc}) \quad 3.38$$

En insérant (3.38) dans (3.36) et utilisant (3.34) nous obtenons

$$\tilde{I}_h = \frac{\omega}{2\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \tilde{V}_{mod}^k \frac{d^k}{dV_{cc}^k} I_r(V_{cc}) \int_{-\pi/\omega}^{+\pi/\omega} e^{i(k-h)\omega t} dt \quad 3.39$$

La propriété d'orthonormalité des exponentielles complexes permet de découpler les harmoniques. Ainsi

$$\tilde{I}_h = \frac{1}{h!} \tilde{V}_{mod}^h \frac{d^h}{dV_{cc}^h} I_r(V_{cc}) \quad 3.40$$

Cette équation stipule que *l'amplitude de la h^{ième} harmonique de la réponse globale est directement proportionnelle à la h^{ième} dérivée de la caractéristique I_r-V_{cc}* . En terme de valeur efficace, pour $h \neq 0$,

$$I_h = \frac{\sqrt{2^{(h-1)}}}{h!} V_{mod}^h \frac{d^h}{dV_{cc}^h} I_r(V_{cc}) \quad 3.41$$

Nous utilisons cette dernière équation pour calibrer les spectres de la SETI.

3.3.1.4 Résolution

Au chapitre précédent, nous avons vu que la température affecte la résolution spectrale de la SETI. Qu'il s'agisse du courant ou de la tension, l'emploi des techniques de modulation impose une limite à la résolution expérimentale. De la figure 3.24, on comprend que pour résoudre parfaitement deux tensions critiques, l'amplitude de la tension modulée doit être plus petite que la séparation entre les tensions critiques. Si tel n'est pas le cas,

deux sources de distorsions se manifestent simultanément. Pour séparer les contributions un processus de déconvolution peut être appliqué.

De manière analogue à l'effet de la température présenté au chapitre précédent, une transition idéalement représentée par un profil de Dirac (cassure brusque de la caractéristique I_r-V_{cc}) se transforme en profil *similaire* au profil de Lorentz¹⁰⁵.

$$\frac{d^2I}{dV^2} \propto \frac{1}{(q\tilde{V}_{mod})^4} [[q\tilde{V}_{mod}]^2 - [q(V-V_c)]^2]^{\frac{3}{2}} \quad 3.42$$

Ici q représente la charge de l'électron et comme précédemment, V_c représente une tension critique associée à un canal de conduction ouvert par effet tunnel inélastique. En accord avec le sens commun, on note que cette fonction n'a pas de sens pour $\tilde{V}_{mod} < V - V_c$. La constante de proportionnalité dépend de paramètres moléculaires, comme la pondération spectrale, mais est indépendante de E et T . La largeur à mihauteur de ce profil est

$$L = 1,22q\tilde{V}_{mod} \quad 3.43$$

Usuellement, les mesures sont faites avec une modulation de 1 mV_{eff} . La résolution spectrale est alors $1,7 \text{ meV}$, c'est-à-dire 14 cm^{-1} .

En conséquence, deux effets se combinent pour limiter la résolution expérimentale: les valeurs non nulles de la température et du signal de modulation. Il est usuel d'estimer la résolution globale par la somme «pythagorienne» des largeurs à mihauteur de chacune des contributions.

$$L = \sqrt{(1,22q\tilde{V}_{mod})^2 + (5,4BT)^2} \quad 3.44$$

En terme de tension efficace, cette équation s'écrit

$$L = \sqrt{(1,72qV_{mod})^2 + (5,4BT)^2} \quad 3.45$$

Pour ces deux équations, $[L]$: meV.

Si la largeur de bande intrinsèque ne peut être négligée, un terme supplémentaire est ajouté¹⁰⁶.

$$L = \sqrt{(1,72qV_{mod})^2 + (5,4BT)^2 + L_i^2} \quad 3.46$$

En pratique, on cherche à égaliser l'effet de chaque contribution. Dès qu'une limite est imposée par un des trois facteurs, on gagne très peu à minimiser les autres.

Pour la suite de ce chapitre, nous décrivons les spectromètres réalisés pour les besoins du présent travail. Avant d'y passer, nous croyons utile de faire quelques recommandations générales à ceux qui seraient tentés par la construction d'un spectromètre à effet tunnel.

3.3.1.5 Recommandations

3.3.1.5.1 Bruit électromagnétique

Comme les signaux mesurés sont très faibles, il est souhaitable d'identifier les sources de bruits intrinsèques et extrinsèques.

L'identification des sources intrinsèques se fait à partir du circuit de conception. Par exemple, on cherchera à déterminer l'influence sur le courant mesuré du bruit intrinsèque aux résistances. L'alimentation par piles et le découplage des alimentations sont des moyens de s'affranchir du bruit d'alimentation.

Les sources de bruits externes sont déterminées par l'environnement de travail. Par exemple, on cherchera à savoir où sont localisés les moteurs électriques puissants, les transformateurs *et cetera*. On identifiera aussi l'appareillage branché sur le même secteur.

Certes, on aura beau minimiser les sources de bruit externes, jusqu'à les rendre négligeables, l'ultime limite reste toujours fixée par le bruit thermique et le bruit grenaille. D'ailleurs, cela ne prend pas en compte l'éventuelle manifestation du «bruit rose»¹⁰⁷. Avec des exemples concrets, nous revenons sur ce thème au chapitre suivant.

3.3.1.5.2 Mise à la terre

Les techniques de mise à la terre sont souvent négligées. Par exemple, on cherchera à éviter les retours de masse. De plus, travailler en mode différentiel procure de nombreux avantages.

Pour qu'il agisse en tant que cage de Faraday efficace, nous conseillons de réaliser le circuit dans un boîtier en aluminium relié à la terre *en permanence*. Pour couper les éventuelles boucles de masse, il est souhaitable d'isoler toutes les entrées et sorties du châssis métallique. Un interrupteur permet l'opération en mode «flottant» ou «mis à la terre».

Nous recommandons la consultation d'au moins un livre traitant des techniques de mise à la terre et d'écrantage électromagnétique¹⁰⁸.

3.3.1.5.3 Fréquence de modulation

Il est désirable d'éviter la modulation des jonctions aux fréquences voisines de sources de bruit externe. Par exemple, nous déconseillons la fréquence du secteur et ses harmo-

niques. La gamme spectrale couvrant environ de 10^3 à 10^5 Hz est relativement «calme»¹⁰⁹.

En drainant un courant qui n'est pas pris en compte, les signaux de fréquence très élevée seront perturbés par les capacitances parasites. Conserver la calibration est d'autant plus difficile que la fréquence de modulation est élevée.

Autant que possible on cherchera à travailler dans la gamme de fréquences où la distorsion de l'oscillateur et autres composants est minimale.

3.3.1.5.4 Composants

Que ce soit pour un spectromètre calibré ou non, et essentiellement pour des raisons de bruit, il est important d'utiliser des composantes de première qualité. Par exemple, en vue de minimiser le bruit, les résistances se trouvant sur le parcours des signaux mesurés doivent être de type «film métallique».

Que ce soit des composants sophistiqués comme les amplificateurs opérationnels ou de simples résistances, il convient de bien analyser le circuit conçu afin d'identifier les composants critiques qui influent sur le niveau de bruit et l'incertitude sur la valeur des courants et tensions.

Par exemple, le bruit associé aux amplificateurs opérationnels est en parti déterminé par la figure de bruit de ces derniers. D'un autre côté, la précision sur les mesures en courant continu est influencée par les courants de polarisation et les décalages du zéro. La déviation en température et la stabilité temporelle des composants doivent aussi être pris en compte.

Si les courants de polarisation et les décalages du zéro sont estimés faibles, la réalisation de circuits de compensation¹¹⁰ n'est pas nécessaire. Le simple réglage fin d'un potentiomètre de décalage suffit.

3.3.2 Spectromètre originel

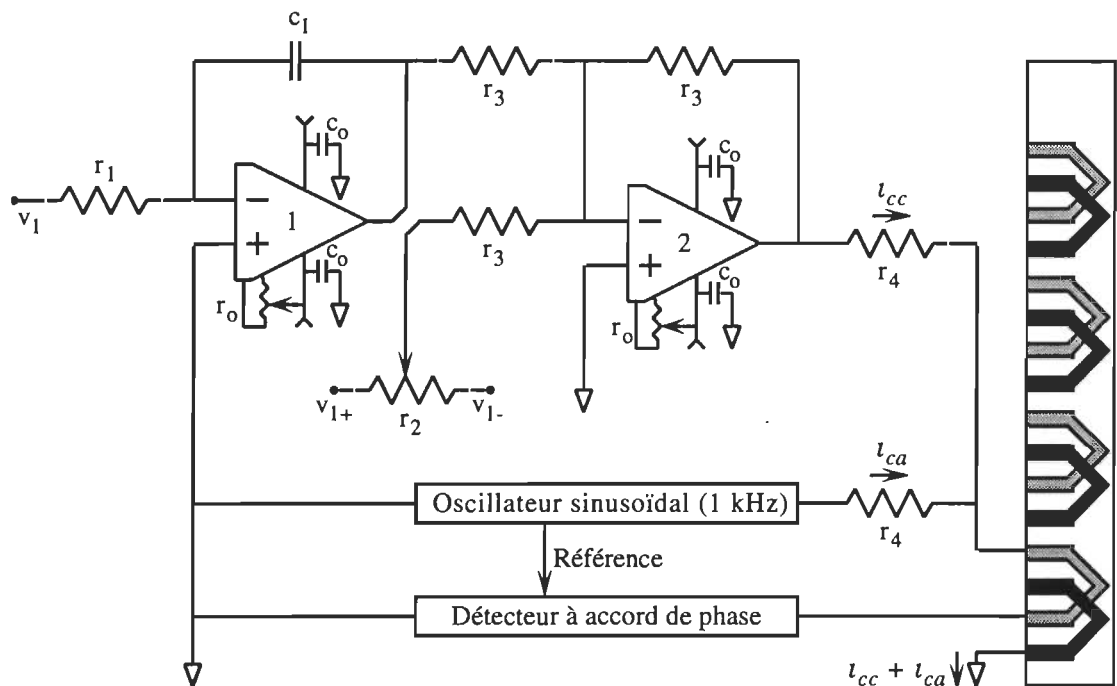
Nous l'avons dit, ce spectromètre est très simple. C'est un spectromètre à modulation du courant. Comme le montre la figure 3.25, les courants de balayage, I_{CC} , et sonde, I_{CA} , sont injectés dans la jonction en parallèle.

Pour assurer le mode «source de courant» et éviter que chaque source ne débite un courant dans l'autre, il faut que $R_J \ll r_4$. On cherche donc à maximiser la tension de sortie des sources d'alimentation: environ 13 V pour l'amplificateur opérationnel 2 et 10 V pour l'oscillateur.

Le circuit de balayage est formé par deux amplificateurs opérationnels. L'amplificateur 1 est monté en intégrateur et réalise une rampe de tension. Le balayage de 0 à 500 mV peut être réglé entre 1 minute et 3 heures.

La source de courant alternatif est formée par un oscillateur commercial¹¹¹ en série avec la résistance r_4 . La tension de sortie de l'oscillateur est fixée à sa valeur maximale: 10 V.

Quant à lui, l'amplificateur opérationnel 2 est monté en sommateur. Par ajustement de r_2 on ajoute un décalage au courant de rampe. Ceci permet de fixer la tension initiale et d'effectuer un balayage spectral manuel. Ce type de balayage est fort utile pour la recherche des bandes spectrales importantes. Une fois ces bandes repérées, on procède facilement à l'optimisation des paramètres de mesure comme la sensibilité et la phase des détecteurs à accord de phase.



Légende: Les amplificateurs opérationnels 1 et 2 sont respectivement CA-3140 et OP-05. r_o : 20 k Ω trim. r_1 : 2,5 Ω à 70 M Ω . r_2 : 10 k Ω . r_3 : 13,3 k Ω . r_4 : 10 k Ω à 10 M Ω . c_o : 10 μ F. c_1 : 4 μ F, v_{1+} : +15 V, v_{1-} : -15 V.

Figure 3.25 Propagation des signaux et détails du circuit électronique du spectromètre originel

3.3.3 Spectromètre calibré

À cause de sa plus grande complexité, nous décrivons le spectromètre calibré en trois sections. La première est dédiée au principe de fonctionnement, la deuxième à la propagation des signaux, tandis que la troisième concerne la description détaillée du circuit électronique.

3.3.3.1 Principe de fonctionnement

Le coeur du spectromètre calibré est illustré à la figure 3.26. À propos de la propagation des signaux du spectromètre entier, le lecteur est référé à la figure 3.28.

Ici, le circuit est présenté pour une jonction en configuration quatre points. Dans le cas d'une jonction à deux points, les bornes 1 et 3 ainsi que 3 et 4 sont les mêmes. Le fonctionnement du spectromètre est nullement affecté par ce changement de configuration.

L'amplificateur opérationnel A_1 maintient la tension aux bornes *de la jonction*, v_J , à la valeur de la tension délivrée par la source de tension S , v_a ¹¹². Cette tension est constituée d'une partie continue pour le balayage spectral et d'une partie alternative en tant que "sonde".

$$v_J \equiv V_{cc} + v_{ca} \equiv V_{cc} + \tilde{V}_{mod} e^{i\omega t} \quad 3.34$$

En choisissant une source de tension flottante, S , aucun courant ne circule à travers R_3 et R_4 . Le courant circulant dans la jonction est alors *uniquement* déterminé par R_J et C_J . Comme tout le courant circulant dans la jonction passe à travers R_m , la tension aux bornes de cette résistance constitue une mesure directe de ce courant. Ce signal contient toute l'information à propos de la jonction. C'est en faisant des mesures sur ce dernier qu'on extrait l'information sur les paramètres électriques. À ce propos, *via* l'amplificateur A_3 ce signal est amplifié d'un facteur Γ et dirigé vers un oscilloscope et deux détecteurs à accord de phase (figure 3.28).

Pour une raison de stabilité électronique, nous avons préféré cette configuration à celle de l'usuel convertisseur courant-tension actif. En effet, pour un tel circuit il est difficile d'éviter les oscillations dues à la valeur, en général, non négligeable de la capacitance des jonctions. Pour accroître la stabilité, l'emploi de condensateurs dans la boucle de rétroaction des convertisseurs courant-tension conduit à une décalibration de la mesure si la fréquence est sujette à changement. L'emploi d'une résistance compensatrice à l'entrée d'un tel convertisseur permet d'éviter ce problème. Cependant, cela ne représente que la version active de la configuration actuelle et n'apporte aucun bénéfice.

L'amplificateur A_2 sert à suivre la tension aux bornes *de la jonction*. La conception en *mode flottant* impose un amplificateur à haut RMC. Comme le montre la figure 3.28, le signal v_J est dirigé vers un voltmètre, l'axe «X» d'un enregistreur «X-Y», ainsi qu'une carte de conversion analogique → numérique pilotée par ordinateur.

Pour faciliter l'accord de phase avec les détecteurs du même nom, *via* un interrupteur «normalement ouvert», R_a , est momentanément incluse au circuit. Lorsque R_a est incluse au circuit le courant circulant dans cette résistance accroît *la contribution résistive* du courant circulant dans R_m . On le comprendra mieux à partir du formalisme de la prochaine section. De plus, lorsque R_a est largement supérieur à la somme $R_3 + R_4$, la contribution capacitive reste inchangée. De cette manière, la phase du détecteur à accord de phase est variée jusqu'à ce que celui-ci ne détecte aucune différence entre les

contextes « R_a incluse» et « R_a non incluse». Cette situation indique que le détecteur ne mesure que la contribution capacitive du courant total. La composante résistive est obtenue lorsque la phase du détecteur est *décru*e de $\pi/2$ radians (90°).

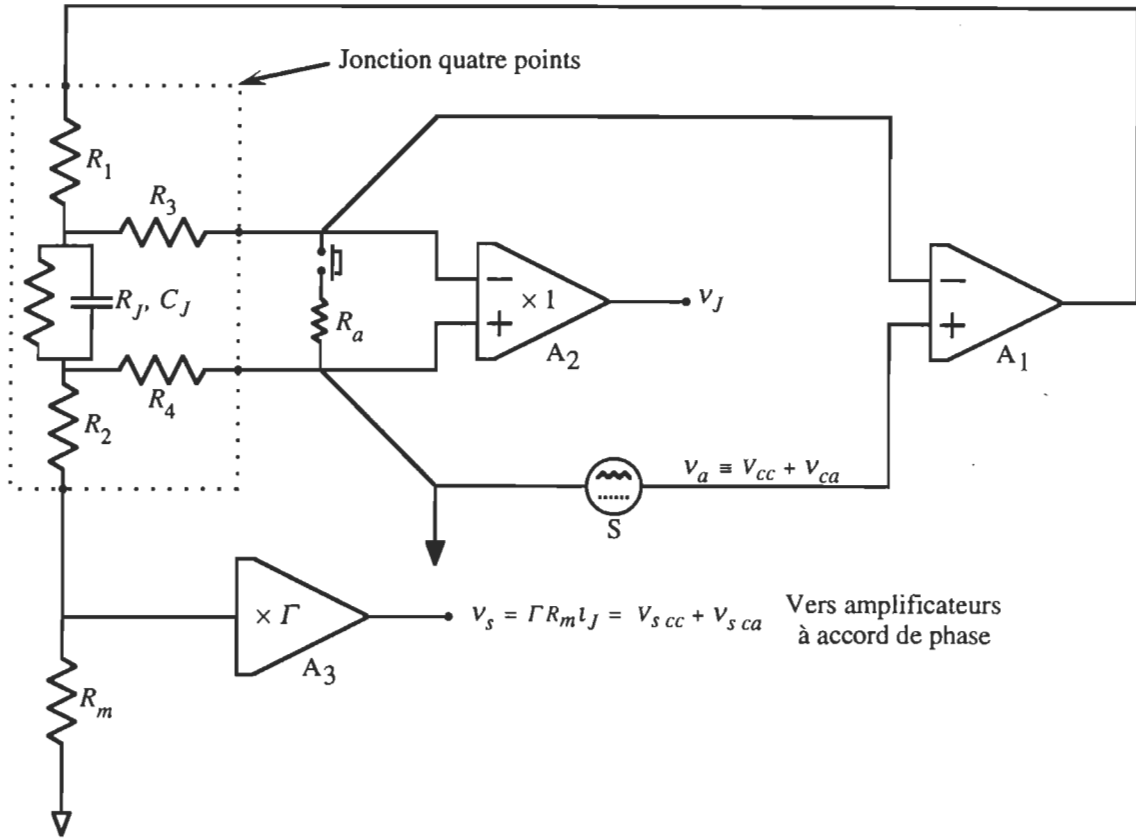


Figure 3.26 Principe de fonctionnement du spectromètre calibré

C'est notre façon d'utiliser les détecteurs à accord de phase qui confère au spectromètre la possibilité d'effectuer la caractérisation électrique complète des dispositifs à deux ou quatre points. À cause de l'étroite bande passante qui les caractérise, à l'origine, les détecteurs à accord de phase ont été conçus plutôt pour la détection de faibles signaux. C'est justement le cas lors de l'acquisition d'un spectre tunnel.

En effet, pour une cassure brusque de la caractéristique I_r - V_{cc} , à partir des équations 3.30 à 3.33, on obtient le rapport des amplitudes de composantes à $1f$ et $2f$.

$$\frac{\tilde{I}_{r1}}{\tilde{I}_{r2}} = \frac{3\pi}{2} \frac{\langle G \rangle}{\Delta G} \tag{3.47}$$

Pour un changement de conductance entre 1% et 0,1%, le rapport des composantes change approximativement de 500 à 5 000. Cette situation n'est pas favorable à la mesure de la composante $2f$. L'emploi de détecteurs à bande passante très étroite est souhaitable. En jouant un double rôle, les détecteurs à accord de phase apparaissent donc tout à fait adaptés à la SETI.

Finalement, soulignons que *le spectromètre peut être utilisé pour la caractérisation d'impédance de n'importe quel dispositif à deux ou quatre points*. Par exemple, si on a affaire à un dispositif où une résistance et une inductance sont en parallèle, la composante capacitive évoquée ci-dessus devient une composante inductive. Au niveau de la lecture sur les détecteurs à accord de phase, ceci se traduit simplement par un changement de phase de π radians (180°). De la théorie des circuits, on peut généraliser le contexte à n'importe quelle combinaison de résistances, capacités et inductances.

3.3.3.2 Description formelle

3.3.3.2.1 Conductance et capacitance

Bien sûr, la jonction MIM est caractérisée par une constante de temps. Elle est donnée par le produit de la résistance et la capacitance.

$$\tau_J = R_J C_J \quad 3.48$$

Lorsque le signal est appliqué depuis un temps largement supérieur à la constante de temps, la jonction est dans un état stationnaire. La tension continue ne contribue pas au courant dans C_J .

Si l'amplitude de la tension alternative est suffisamment petite, la caractéristique courant-tension peut être assumée linéaire. La loi d'Ohm appliquée aux circuits constitue une bonne approximation du courant instantané. Toutefois, ce formalisme est totalement rigoureux uniquement dans la limite où l'amplitude de modulation tend vers 0.

Dans la mesure où la loi d'Ohm peut être appliquée, la valeur du courant *instantané* s'écrit

$$i_J = \frac{v_J}{Z_J} \quad 3.49$$

avec

$$\frac{1}{Z_J} \equiv \frac{1}{R_J} + \frac{1}{X_{C_J}} \equiv G_J + i\omega C_J \quad 3.50$$

De l'équation 3.34 nous pouvons donc écrire

$$i_J = G_J V_{cc} + G_J \tilde{V}_{mod} e^{i\omega t} + \omega C_J \tilde{V}_{mod} e^{i(\omega t + \pi/2)} \quad 3.51$$

On s'y attend, le courant instantané total est formé de trois composantes. Une contribution continue, à travers R_J , due à l'imposition d'une tension elle-même continue et deux contributions alternatives. La première de ces contributions représente le courant alternatif instantané circulant dans R_J , tandis que la deuxième est liée au courant circulant dans

C_J . À tout moment, la phase de i_c est en *avance* de $\pi/2$ radians (90°) par rapport à i_r . Les composantes continues et alternatives peuvent être regroupées.

$$i_J \equiv I_{cc} + \tilde{I}_{ca} e^{i\omega t} \quad 3.52$$

avec

$$I_{cc} \equiv G_J V_{cc} \quad 3.53$$

et

$$\tilde{I}_{ca} \equiv \tilde{I}_r + i\tilde{I}_c \quad 3.54$$

où

$$\tilde{I}_r \equiv G_J \tilde{V}_{mod} \quad \text{et} \quad i_r \equiv \tilde{I}_r e^{i\omega t} \quad 3.55, 3.56$$

$$\tilde{I}_c \equiv \omega C_J \tilde{V}_{mod} \quad \text{et} \quad i_c \equiv i\tilde{I}_c e^{i\omega t} \quad 3.57, 3.58$$

Excepté pour i_r et i_c , ces équations sont aussi vraies en terme de valeur efficace.

Les valeurs de G_J et C_J sont déduites à partir des équations suivantes. Mais d'abord, dans l'équation 3.49 la conductance apparaît dans deux termes: un terme continu et un terme alternatif. Il est donc important de souligner que la conductance déduite du terme continu représente la conductance *statique* tandis que l'autre est associée à la conductance *dynamique*. Prenant en compte le gain de A_3 , nous écrivons

$$v_s = \Gamma R_m i_J = V_{scc} + \tilde{V}_{sca} e^{i\omega t} \quad 3.59$$

avec

$$V_{scc} \equiv \Gamma R_m G_J V_{cc} \quad 3.60$$

On en tire directement la conductance statique.

$$\boxed{G_J = \frac{V_{scc}}{\Gamma R_m V_{cc}}} \quad 3.61$$

De toute évidence, un détecteur à accord de phase ne peut être utilisé pour la mesure de V_{scc} . Un voltmètre usuel est donc utilisé.

Quant à elle, la conductance dynamique est déduite des équations suivantes.

$$\tilde{V}_{sca} e^{i\omega t} \equiv v_{sca} \quad 3.62$$

avec

$$\tilde{V}_{sca} \equiv \tilde{V}_{sr} + i\tilde{V}_{sc} \quad 3.63$$

où, de (3.55)

$$\tilde{V}_{sr} \equiv \Gamma R_m G_J \tilde{V}_{mod} \quad 3.64$$

La conductance dynamique se déduit donc de

$$G_J = \frac{\tilde{V}_{sr}}{\Gamma R_m \tilde{V}_{mod}} \quad 3.65$$

Appliqué à la capacitance, le même raisonnement nous permet d'écrire

$$\tilde{V}_{sc} \equiv \Gamma R_m \omega C_J \tilde{V}_{mod} \quad 3.66$$

$$C_J = \frac{\tilde{V}_{sc}}{\Gamma R_m \omega \tilde{V}_{mod}} \quad 3.67$$

En terme de valeur efficace, les équations 3.65 et 3.67 restent vraies.

3.3.3.2 Spectroscopie

C'est la composante résistive du courant qui contient les réponses harmoniques de la jonction. Le signal v_{sr} est donc distordu en fonction de la non linéarité de la jonction sous investigation. C'est en faisant des mesures sur celui-ci qu'on obtient le spectre tunnel. Pour chacune des harmoniques, nous pouvons écrire

$$V_{srh} \equiv \Gamma R_m I_h \quad 3.68$$

À partir de l'équation 3.41 nous obtenons l'équation de calibration des spectres tunnel.

$$\frac{d^h}{dV_{cc}^h} I_r(V_{cc}) = \frac{h!}{\sqrt{2^{(h-1)}} \Gamma R_m V_{mod}^h} V_{srh} \quad 3.69$$

Sur le détecteur à accord de phase, en choisissant le mode $1f$ ou $2f$, on sélectionne la mesure de $V_{s r 1}$ ou $V_{s r 2}$: la première ou deuxième dérivée de la caractéristique $I_r - V_{cc}$ respectivement.

De plus, à cause de la relation de phase entre les composantes résistive et capacitive, une fois la phase réglée pour la mesure de $V_{s r 2}$, par un simple changement de phase de $\pi/2$ radians (90°), on obtient la mesure de la capacitance dynamique.

3.3.3.3 Circuit électronique

Ce circuit électronique, le circuit principal du spectromètre, est présenté à la figure 3.27. Partout où elle apparaît, la résistance r_0 est réglée pour l'étalonnage du zéro. Quant à lui, c_0 sert à découpler l'alimentation des divers amplificateurs opérationnels.

3.3.3.3.1 Source d'alimentation

L'amplificateur opérationnel 6 constitue la source d'alimentation. Plus le courant de sortie de cet amplificateur est élevé, plus la résistance de la jonction sous investigation peut être faible.

Pour sélectionner la configuration deux ou quatre points, la jonction est connectée au circuit *via* un sélecteur DPDV à court-circuit. L'emploi d'un sélecteur non court-circuitant peut, durant le changement de configuration, saturer l'amplificateur opérationnel au voisinage de la tension d'alimentation. Cette saturation risque d'endommager gravement la jonction.

3.3.3.3.2 Moniteur de tension

La tension aux bornes de la jonction est suivie aux bornes 3 et 4 par les amplificateurs opérationnels 1, 2 et 3, les résistances r_2 à r_8 et le condensateur c_2 . Ces composants sont montés en amplificateur différentiel à haut RMC. Les amplificateurs opérationnels utilisés sont eux-mêmes à RMC élevé. Les résistances r_7 et r_8 , ainsi que le condensateur c_2 sont ajustés pour optimiser le RMC du circuit global. Le gain du premier étage d'amplification est variable tandis que le deuxième est fixé à l'unité. En cas de besoin, les résistances r_3 et r_4 procurent respectivement un gain de 10 et 100.

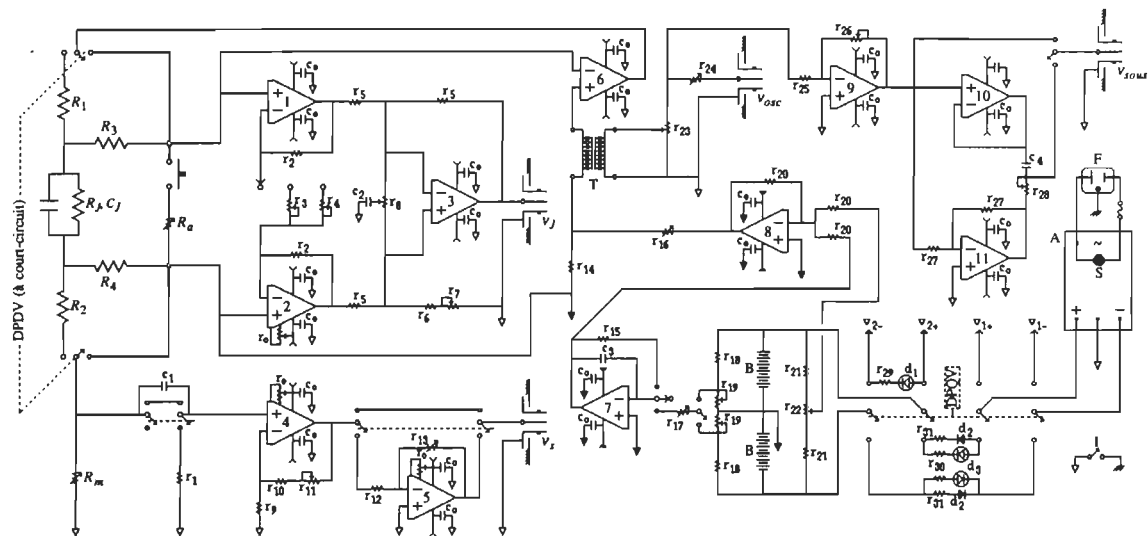
3.3.3.3.3 Moniteur de courant

Le courant dans la jonction est suivi par les amplificateurs opérationnels 4 et 5 ainsi que les résistances r_9 à r_{13} . Il est important de souligner que l'amplificateur 4 doit avoir une impédance d'entrée aussi élevée que possible tout en possédant un courant de polarisation aussi faible que possible. Ce circuit est précédé de R_m ainsi que d'un circuit de sélection

ca \leftrightarrow cc formé par la résistance r_1 et le condensateur c_1 . En mode ca, la constante de temps de ce dernier est 0,1 s. Le gain du premier étage est fixé à 100. En option, par sélection de r_{13} , un second étage d'amplification peut être utilisé. Le gain de ce dernier peut être ajusté entre 10^{-2} et 10^3 . Usuellement, un gain de 100 suffit.

3.3.3.4 Atténuateur

C'est *via* le transformateur d'isolation T, que le signal de modulation est introduit au circuit. Afin de minimiser les risques de distorsion, ce transformateur doit être de très bonne qualité. La résistance r_{24} sert au réglage de la gamme de modulation tandis que r_{23} procure l'ajustement fin. Cette atténuation de tension à l'entrée du transformateur permet de maintenir à ses bornes une tension aussi faible que possible. On évite ainsi la saturation du noyau, ce qui entraînerait une distorsion du signal de modulation.



Légende: À l'exception des amplificateurs opérationnels 4 et 7, tous les autres sont des OP-27E. Les amplificateurs 4 et 7 sont respectivement OPA111B et LF351. R_a : 3 Ω à 1 M Ω . R_m : 10 Ω à 1 M Ω . r_0 : 20 k Ω trim. r_1 : 100 M Ω . r_2 : 30 k Ω . r_3 : 10 k Ω trim. r_4 : 1 k Ω trim. r_5 : 30 k Ω . r_6 : 25 k Ω . r_7 : 10 k Ω trim. r_8 : 100 k Ω trim. r_9 : 1 k Ω . r_{10} : 97 k Ω . r_{11} : 5 k Ω trim. r_{12} : 1 k Ω . r_{13} : 10 Ω à 1 M Ω . r_{14} : 1 k Ω . r_{15} : 300 k Ω . r_{16} : 0 Ω à 500 k Ω . r_{17} : 50 k Ω à 10 M Ω . r_{18} : 50 k Ω . r_{19} : 500 Ω trim. r_{20} : 100 k Ω . r_{21} : 1 k Ω . r_{22} : 10 k Ω pot. r_{23} : 100 Ω pot. r_{24} : 1 k Ω à 20 k Ω . r_{25} : 7.5 k Ω . r_{26} : 20 k Ω pot. r_{27} : 10 k Ω . r_{28} : 100 k Ω pot. r_{29} : 5 k Ω . r_{30} : 200 Ω . r_{31} : 33 Ω (2 W). c_0 : 10 μ F. c_1 : 1 nF. c_2 : 100 pF. c_3 : 10 μ F. c_4 : 500 nF. d_1 : DEL vert. d_2 : 1N4005. d_3 : DEL rouge. v_{1+} : +12 V, v_{1-} : -12 V, v_{2+} : +12V, v_{2-} : -12 V. A: Alimentation stabilisée \pm 12 V, 150 mA (modèle SM 300/5 150/12 de Intronic). B: Batterie rechargeable 12 V, 20 Ah (modèle LCR12V2.2ML de Mallory). F: Filtre de ligne ca (modèle 3EF1 de Corcom). S: Suppresseur de transitoires 30 Ws, 4 kA (modèle V130LA10A de General Electric). T: Transformateur audio 1 pour 1 (modèle LS-140 de United Transformer Corporation).

Figure 3.27 Détails du circuit électronique du spectromètre calibré

3.3.3.3.5 Balayeur

Quant à elle, la tension continue est fournie par un circuit de balayage flottant. Il est formé par les amplificateurs opérationnels 7 et 8, les résistances r_{14} à r_{22} et le condensateur c_3 . La gamme de tension est fixée par r_{14} et r_{16} . Ce circuit est tout à fait similaire à celui utilisé dans le cas du spectromètre originel. L'amplificateur 7 est monté en intégrateur et fournit une rampe de tension qui effectue le balayage automatique des tensions critiques. L'amplificateur 8 est monté en sommateur. Par ajustement de r_{22} on effectue un balayage spectral manuel.

Finalement, le circuit flottant est alimenté par deux batteries de piles rechargeables, B, connectées en série.

3.3.3.3.6 Chargeur

Le circuit de recharge est formé par l'alimentation A, un sélecteur DPQV, les résistances r_{30} et r_{31} , les diodes rectifiantes d_2 , ainsi que les diodes électroluminescentes rouges d_3 . Soulignons que l'alimentation est protégée du secteur électrique domestique par un filtre de ligne, F, et un supprimeur de transitoires, S. Les batteries sont rechargées à travers r_{31} et d_2 , tandis que r_{30} et les DEL rouges d_3 s'illuminent lorsqu'un courant de charge est important pour indiquer un état de charge médiocre.

Le circuit de recharge a une double fonction. *Via* l'action du sélecteur DPQV, à l'exception du circuit de balayage, il alimente le spectromètre lorsqu'il est *en* fonction (V_{1-} , V_{1+}) alors qu'il recharge les batteries lorsque le spectromètre est *hors* fonction. Il est important de noter que lorsque le spectromètre est en fonction, l'alimentation se déconnecte des batteries pour rendre le circuit de balayage flottant. Du même coup, la DEL verte d_1 s'illumine et indique que les amplificateurs opérationnels 7 et 8 sont alimentés par les batteries (V_{2-} , V_{2+}).

3.3.3.3.7 Soustracteur

Nous l'avons vu, la composante $1f$, $V_{s r 1}$, est largement plus intense que la composante $2f$, $V_{s r 2}$. Comme la gamme dynamique des détecteurs à accord de phase est limitée, un rapport $V_{s r 1} / V_{s r 2}$ élevé est néfaste à une mesure précise de la composante $2f$. Pour minimiser l'influence de la composante intense, nous avons inclus un circuit de soustraction au spectromètre.

Comme le montre la figure 3.28, en permettant la soustraction de la composante $V_{s r 1}$ du signal $v_{s ca}$, le soustracteur permet au spectromètre de se comporter de manière analogue à un pont. De plus, cette configuration autorise l'utilisation de la pleine capacité de l'amplificateur opérationnel d'alimentation, 6.

Le circuit de soustraction est formé par les amplificateurs opérationnels 9 à 11, les résistances r_{25} à r_{28} ainsi que le condensateur c_4 . L'amplificateur 9 est monté en simple inverseur, tandis que les amplificateurs 10 et 11 réalisent un déphaseur.

Bien sûr, cette soustraction ne s'applique qu'au détecteur à accord de phase en mode $2f$. En s'aidant d'un oscilloscope à deux canaux, par un ajustement adéquat de l'amplitude et de la phase de v_{sout} , on égalise v_{sout} à v_{sr1} . Le signal de soustraction est ensuite envoyé au canal B du détecteur à accord de phase concerné. De cette façon, seules les harmoniques égales ou supérieures à $2f$ peuvent être détectées. La sensibilité du détecteur peut être accrue sans surcharge due à sa gamme dynamique limitée.

3.3.3.4 Propagation des signaux

La propagation des signaux du spectromètre entier est présentée à la figure 3.28. Répétons-le, puisque la résolution est fonction de la température de la jonction, les jonctions sont immergées dans l'hélium liquide à pression atmosphérique (4,2 K).

Le coeur du spectromètre est le circuit principal décrit ci-dessus. À l'exception du circuit de recharge, ses différentes parties sont repérées par les lettres (a) à (f).

- (a) *Soustracteur*
(amplificateurs opérationnels 9, 10 et 11)
- (b) *Atténuateur*
(résistances r_{23} et r_{24})
- (c) *Balayeur*
(amplificateurs opérationnels 7 et 8)
- (d) *Source d'alimentation*
(amplificateur opérationnel 6)
- (e) *Moniteur de courant*
(amplificateurs opérationnels 4 et 5)
- (f) *Moniteur de tension*
(amplificateurs opérationnels 1, 2 et 3)

Par le circuit (b), le signal v_{osc} est atténué dans une gamme de 0 à 100 mV_{eff} . Il est ensuite superposé à la tension continue du circuit de balayage (c). Via l'amplificateur opérationnel d'alimentation, le signal résultant est dirigé vers la jonction (d). La gamme de tension appliquée sur la jonction peut être sélectionnée entre $\pm 20 \text{ mV}$ et $\pm 10 \text{ V}$. Le balayage de toute la gamme tension peut être réglé de 3 minutes à 3 heures. Le courant et la tension sont suivis par les moniteurs de courant (e) et de tension (f).

L'oscilloscope est utilisé pour la visualisation des signaux. Entre autres, il permet l'optimisation des paramètres de mesure R_m , R_a et Γ . Il est aussi utilisé pour la soustraction de la composante $1f$ de la réponse globale. Finalement, en montrant l'ampleur de la distorsion occasionnée par la bande interdite, il permet une évaluation quasi-instantanée de la présence de l'effet tunnel au sein de la jonction sous investigation.

Conjointement à l'emploi d'une carte de numérisation pilotée par ordinateur, l'utilisation de deux détecteurs à accord de phase permet l'acquisition *simultanée* des courbes de première et seconde dérivée, c'est-à-dire la mesure des composantes V_{sr1} et V_{sr2} .

En plus de fournir la référence aux détecteurs à accord de phase, l'oscillateur procure le signal de modulation à 1 kHz, v_{osc} . Il est important que l'oscillateur ait un faible taux de distorsion ($< 0,01\%$) et une grande stabilité temporelle ($< 0,01\%$ par heure).

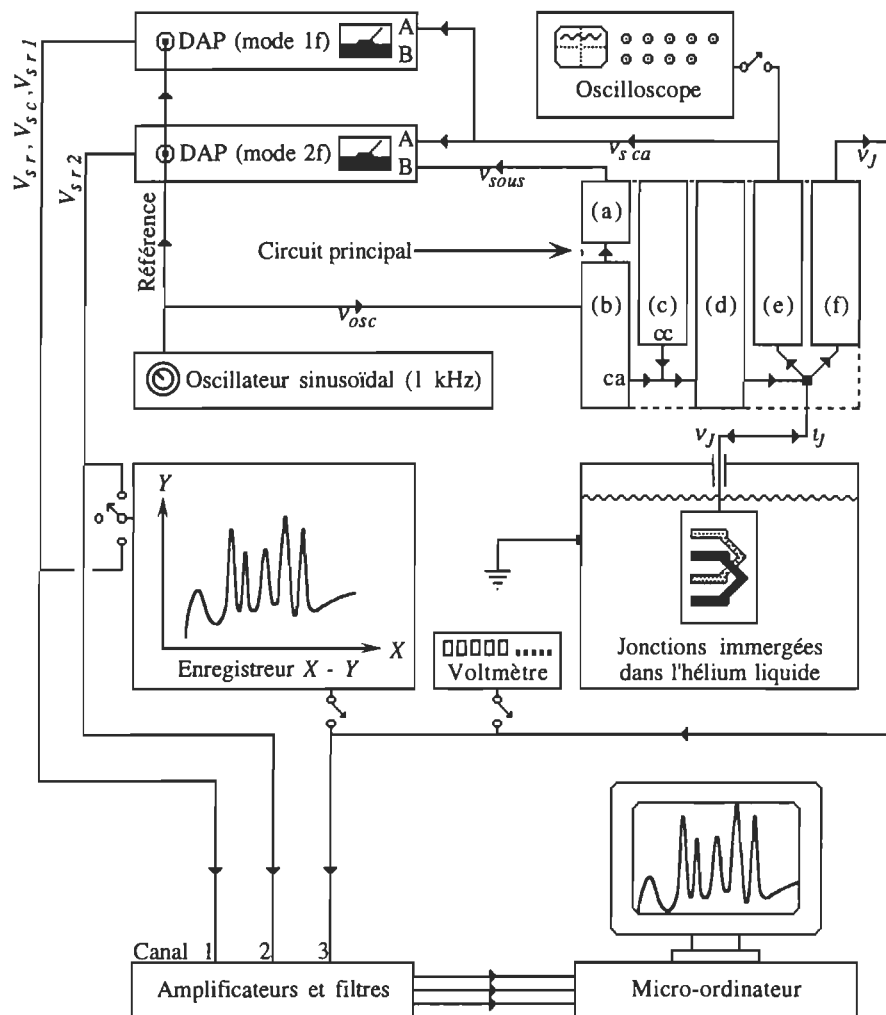
Finalement, l'ordinateur s'avère un outil de traitement de données qui n'a pas besoin d'explications. On n'a qu'à penser aux items suivants.

- 1 *Banque de spectres*
- 2 *Réduction du bruit par moyenne de spectres*
- 3 *Lissage*
- 4 *Soustraction de lignes de base*
- 5 *Différence de spectres*
- 6 *Reconstitution de bandes*
- 7 *Déconvolution*

Avant la conversion analogique \rightarrow numérique, les signaux sont conditionnés par un circuit d'interfaçage formé d'amplificateurs et filtres. La figure 3.29 montre les détails de ce circuit.

Pour chaque canal, un amplificateur inverseur et un intégrateur en configuration de filtrage monopôle sont mis en cascade. Les filtres ont une constante de temps réglable entre 0 et 10 secondes. La valeur choisie doit être inférieure ou égale à la constante de temps sélectionnée sur le détecteur à accord de phase concerné.

Pour accommoder la gamme de tension spectrale à la carte d'acquisition, le canal 3 est pourvu d'un gain variable entre 5×10^{-4} et 250.



Légende: Les détecteurs à accord de phase sont les modèles 128A et 186 de Princeton Applied Research, respectivement pour les modes $1f$ et $2f$. L'oscilloscope est le modèle 2120 de B & K-Precision/Dynascan Corporation. L'oscillateur est le modèle 4000A de Krohn-Hite Corporation. L'enregistreur est le modèle PLOTAMATIC 815 M de MFE Corporation. L'ordinateur est le modèle PS/2 30 286 de IBM Corporation équipé d'une mémoire vive de 2 MB, d'un disque dur de 30 MB et d'un coprocesseur mathématique 80287 de la société Intel. La carte d'acquisition est le modèle DAS-8 (12 bits) de Keithley-Metabyte. Le logiciel de traitement de données est Spectra Calc^{MC} de Galactic Industries Corporation.

Figure 3.28 Propagation des signaux du spectromètre entier

3.3.3.5 Performances

3.3.3.5.1 Capacitance

La gamme de capacitance qui maintient une exactitude meilleure que 1% s'étend de quelques pF à environ 100 μ F.

La possibilité de mesure de la capacitance dynamique du spectromètre calibré est illustrée à la figure 3.30. La courbe présentée est celle d'une diode à jonction pn graduelle (1N4723). Polarisée en tension inverse, elle agit en tant que varicap. La tension de modulation est de 10 mV_{eff} .

Pour ce type de jonction, la forme fonctionnelle de la capacitance est donnée par cette équation¹¹³.

$$C(V_{cc}) = \frac{C_o}{\sqrt[3]{1 + V_{cc}/V_o}} \quad 3.70$$

Avec $C_o = 659 \text{ pF}$ et $V_o = 0,474 \text{ V}$, la capacitance calculée de l'équation 3.70, représentée par les points sur la figure 3.30, s'ajuste très bien à la courbe théorique.

3.3.3.5.2 Conductance

La gamme de résistance *qui maintient une exactitude meilleure que 1%* s'étend de quelques Ω à environ $10 \text{ M}\Omega$. Ceci correspond à une gamme de conductance s'étendant de 1×10^{-7} à environ 1 S .

La possibilité de mesure de conductance dynamique du spectromètre calibré est illustrée à la figure 3.31. On y voit la première dérivée de la caractéristique $I_r - V_{cc}$ d'une jonction $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{acide benzoïque(T)}/\text{Pb}$ à $4,2 \text{ K}$.

La jonction est dopée par une goutte de $2,5 \mu\text{l}$ d'une solution d'acide benzoïque après une minute d'exposition à l'air. Le solvant est le benzène et la concentration est de 10^{-2} M ($1,22 \text{ mg/ml}$). La rotation de la lame est d'environ 30 secondes à $7\,000 \text{ RPM}$.

On le voit bien, en polarisation inverse, la conductance peut difficilement être supposée «faiblement variable». Ceci exclu la possibilité d'utiliser la relation de correspondance 3.29 en vue d'une calibration précise des spectres obtenus à partir d'un spectromètre non calibré.

$$\frac{d^2 I_r}{dV_{cc}^2} = - \left[\frac{dI_r}{dV_{cc}} \right]^3 \frac{d^2 V_r}{dI_{cc}^2} \quad 3.29$$

Finalement, en accord avec la position des bandes spectrales de l'acide benzoïque les plus intenses, sur la courbe de première dérivée (la conductance dynamique), on remarque quelques sauts de conductance localisés à 85 mV_{cc} , 200 mV_{cc} et 375 mV_{cc} .

L'importance de ces sauts correspond assez bien aux prédictions théoriques: de l'ordre du $\%$. Soulignons qu'il s'agit là des sauts de conductance les plus importants. Bien sûr,

les sauts de conductance sont mieux révélés par la courbe de deuxième dérivée de la caractéristique I_T-V_{CC} : le spectre tunnel.

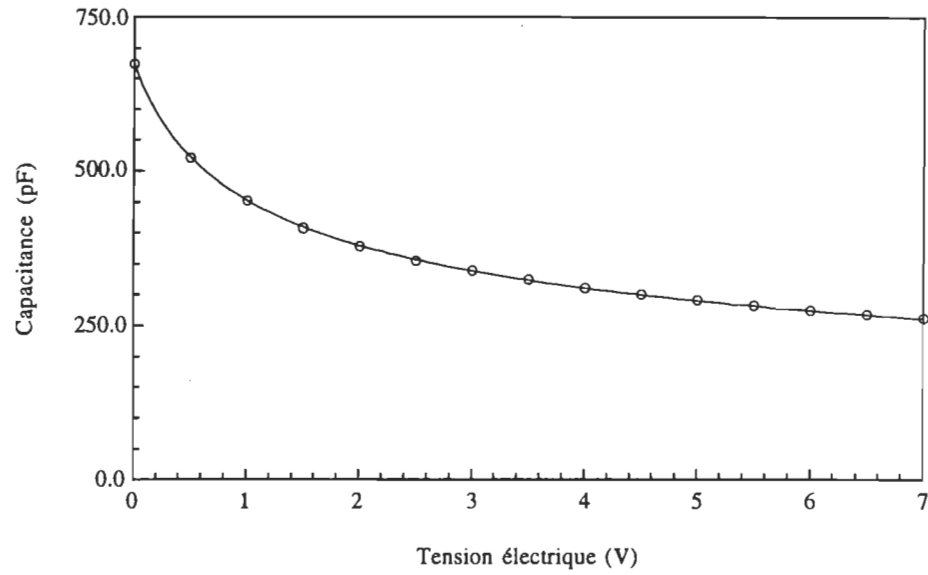


Figure 3.30 Capacitance d'une diode 1N4723 en mode varicap

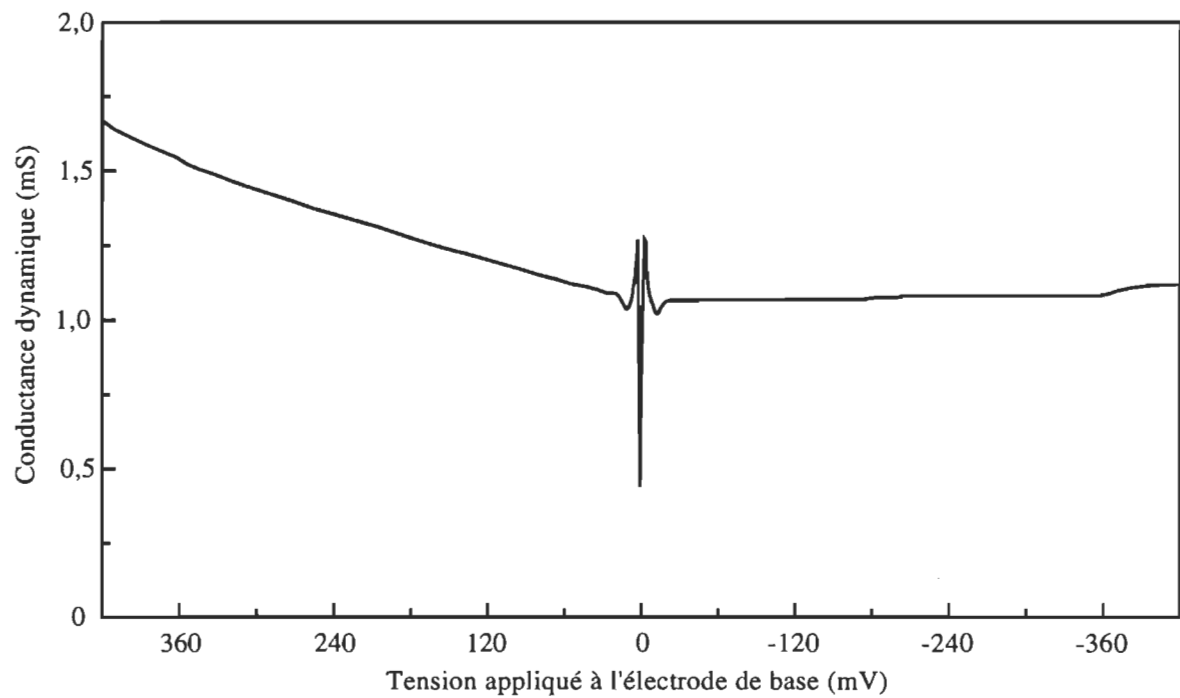
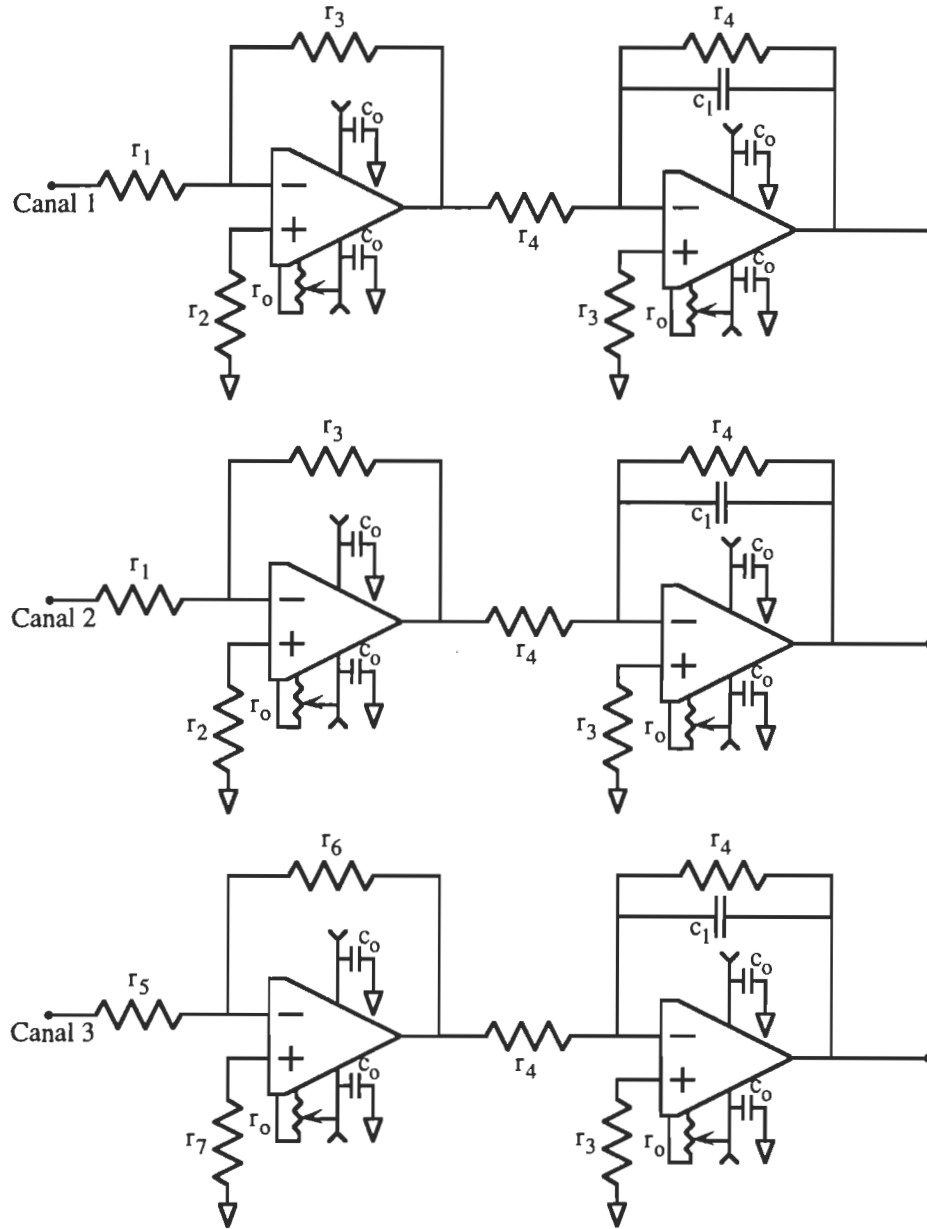


Figure 3.31 Conductance dynamique d'une jonction MIM dopée à l'acide benzoïque



Légende: Tous les amplificateurs opérationnels sont des OP-77E. r_0 : 20 k Ω trim. r_1 : 100 k Ω . r_2 : 150 k Ω . r_3 : 500 k Ω . r_4 : 1 M Ω . r_5 : 5 k Ω . r_6 : 2,5 Ω à 1,25 M Ω . r_7 : 4,5 k Ω . c_0 : 10 μ F. c_1 : 0 à 10 μ F.

Figure 3.29 Circuit de conditionnement utilisé pour interfacer le spectromètre et la carte de numérisation

3.3.3.5.3 Spectre

La figure 3.32 reprend le spectre de l'acide benzoïque présenté au chapitre 1. Dès qu'un nouveau spectromètre est décrit par la littérature, il est d'usage de présenter ce spectre. Celui de la figure 3.32 est obtenu dans les conditions suivantes.

1	Configuration:	Quatre points
2	Polarisation:	Directe
3	Tension de modulation:	1 mV _{eff}
4	Température:	4,2 K
5	Balayage:	15 mV/minute
6	Constante de temps:	300 ms

La comparaison avec les spectres déjà publiés¹¹⁴⁻¹²⁰ montre un excellent accord avec la position, l'intensité ainsi que le profil des bandes. Le tableau 3.5 établit la comparaison des positions.

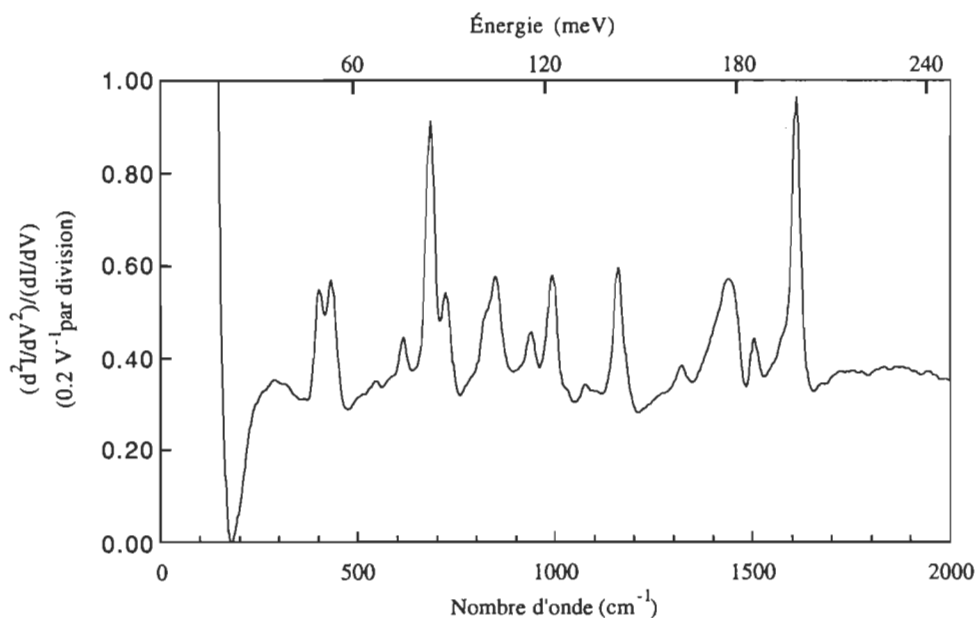


Figure 3.32 Spectre tunnel de l'acide benzoïque

Malheureusement, les paramètres d'acquisition ne sont qu'exceptionnellement précisés. La comparaison de notre spectromètre avec ceux déjà existant ne peut être systématique. À propos de l'acide benzoïque, nous avons pu recenser trois cas.

- 1 *Walmsley et Tomlin*¹²¹ rapportent un spectre obtenu par *Kroeker et Hansma* après un balayage de 200 minutes, une constante de temps de 3 secondes et une tension de modulation de $2 \text{ mV}_{\text{eff}}$
- 2 *Higo et ses collaborateurs* (tableau 3.5) rapportent un spectre obtenu après un balayage de 154 minutes, une constante de temps de 10 secondes et une tension de modulation de $1,06 \text{ mV}_{\text{eff}}$
- 3 *Horiuchi et ses collaborateurs*¹²² rapportent un spectre obtenu après dérivation numérique de la caractéristique I_r-V_{cc} acquise en 30 minutes.

Avec le spectromètre calibré, sans dégradation du rapport S/B, le temps moyen d'acquisition est d'environ 15 minutes. Il s'agit là d'une caractéristique importante du spectromètre calibré.

Finalement, nous avons fait quelques constatations à propos du bruit spectral. Contrairement à certains spectromètres reliés à un ordinateur, les spectres acquis à l'aide de l'ordinateur présenté ci-dessus, montrent un niveau de bruit identique à ceux obtenus uniquement à l'aide de l'enregistreur «X-Y». Dans ce dernier cas, l'ordinateur est mis hors tension et complètement déconnecté du spectromètre. Le niveau de bruit introduit par l'ordinateur est donc négligeable. Les dispositifs d'isolation comme les coupleurs optiques ne sont pas requis.

De plus, *le spectromètre calibré ne requiert pas de cage de Faraday*. Il s'avère qu'une partie importante du bruit provient de la jonction elle même. La mesure de V_{sr2} généré à 4,2 K par une résistance de type «film métallique», de même valeur que la jonction, montre un niveau de bruit plus faible que celui apparaissant sur la figure 3.31. De plus, occasionnellement, nous obtenons des spectres dont le rapport S/B est meilleur que celui de la figure 3.32.

Nous croyons que le niveau de bruit dépend de la qualité de la couche d'oxyde natif produit par exposition à l'atmosphère ambiant. À chaque préparation, la qualité de l'air ambiant est sujette à des modifications.

De plus, souvent on constate que le niveau de bruit augmente en fonction de la tension continue appliquée. Ceci suggère qu'un fort champ électrique entraîne un affaiblissement de la barrière isolante et conduit à une couche d'oxyde de moindre qualité; donc plus bruyante.

Tableau 3.5 Comparaison de la position des bandes spectrales de l'acide benzoïque

Présent travail		Hansma ¹²³	Korman ¹²⁴	Walmsley ¹²⁵	Oxley ¹²⁶	Murata ¹²⁷	Higo ¹²⁸
299	t p i	307					301
402	i	406	407	404	402	407	406
431	i	440	440	440	437	440	434
544	t p i						
614	m	617	621	617	618	621	616
683	t i	686	690	687	686	690	684
721	i	723	728	722	722		720
784	é b						
822	é h	823	827	823	824		825
847	i	847	853	848	850	853	843
					885		
937	m	936	940	938	936	940	936
990	i	988	994	987	987	994	987
1029	t p i	1021	1030	1026	1025	1030	1026
1075	f	1068	1072	1070	1073	1072	1073
				1097			
1159	i	1153	1161	1154	1157	1161	1154
1179	é b			1178			
1319	f		1319	1312	1308		1309
1389	é m						
1437	i	1433	1437	1428	1430	1437	1426
1454	é h	1450	1453	1447	1451	1453	1448
1504	m	1491	1500	1492	1497	1500	1487
1550	é b				1550		
1575	é b		1559	1576	1576	1559	1565
1609	t i	1597	1607	1601	1602	1607	1598

Légende: b: bas, é: épaulement, f: faible, h: haut, i: intense, m: moyen, p: peu, t: très

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 3

- 1 K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969)
- 2 G. I. Yepifanov, Yu. A. Moma, *Introduction to Solid-State Electronics* Mir, Moscou (1984)
- 3 J. L. Dote, R. L. Mowery, *J. Phys. Chem.* **92**, 1571 (1988)
- 4 J. S. Moodera, R. Meservey, P. M. Tedrow, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 488 (1982)
- 5 J. B. Barner, S. T. Ruggiero, *Phys. Rev. B* **39**, 2060 (1989)
- 6 U. Mazur, A. C. Cleary, *J. Phys. Chem.* **94**, 189 (1990)
- 7 D. T. Amm, D. J. Johnson, T. Laursen, S. K. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 522 (1992)
- 8 Fournisseur: Johnson Matthey/AESAR
- 9 Fournisseur: J. T. Baker Chemical Company (Philipsburg, États-Unis)
- 10 Fournisseur: J. T. Baker Chemical Company (Philipsburg, États-Unis)
- 11 G. V. Samsonov (Éd.), *The oxide handbook*, IFI/Plenum, New York, (1973)
- 12 D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73^{ième} édition, CRC Press (1992-93)
- 13 G. I. Yepifanov, Yu. A. Moma, *Introduction to Solid-State Electronics* Mir, Moscou (1984)
- 14 D. McBride, G. Rochlin, P. Hansma, *J. Appl. Phys.* **45**, 2305 (1974)
- 15 A. Modinos, G. C. Aers, B. V. Paranjape, *Phys Rev. B* **19**, 3996 (1979)
- 16 R. R. Mallik, P. N. Henriksen, T. Butler Jr, W. J. Kulnis Jr, T. Confer, *J. Vac Sci. Technol. A* **10**, 2412 (1992)
- 17 D. R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen & Co Ltd, Londres (1967)
- 18 S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, 2^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York (1981)
- 19 H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris (1987)
- 20 S. Gauvin, R. M. Leblanc, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 544 (1991)

- 21 D. P. Oxley, A. J. Bowles, C. C. Horley, A. J. Langley, R. G. Pritchard, D. L. Tunnicliffe, *Surf. Interf. Anal.* **2**, 31 (1980)
- 22 100 Ω , 25W
- 23 Decon 75™, Produits Chimiques BDH Lté
- 24 G. L. Gaines Jr, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, John Wiley & Sons, New York (1966)
- 25 G. Roberts (Éd.), *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York(1990)
- 26 A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York (1991)
- 27 M. C. Petty, *Thin Solid Films* **210/211**, 417 (1992)
- 28 Système Water Purifier LD-2a, Mega Pure Three Liter Automatic de Corning Company, préfiltré par des cartouches Aqua Pure AP 101 B
- 29 Fournisseur: Sigma Chemical Company (St-Louis, États-Unis)
- 30 Ajusté avec HCl et NaOH
- 31 Fournisseur: Sigma Chemical Company (St-Louis, États-Unis)
- 32 Tampon H₃PO₄ (10⁻⁴ M)
- 33 B. Mann, H. Kuhn, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4398, (1978)
- 34 G. G. Roberts, *Contemp. Phys.* **25**, 109 (1984)
- 35 K. Ballschmiter, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2661 (1969)
- 36 F. K. Fong, V. J. Koester, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6888 (1975)
- 37 C. Chapados, R. M. Leblanc, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 180 (1977)
- 38 C. Chapados, D. Germain, R. M. Leblanc, *Biophys. Chem.* **12**, 189 (1980)
- 39 J. P. Dodelet, J. Le Brech, C. Chapados, R. M. Leblanc, *Photochem. Photobiol.* **31**, 143 (1980)
- 40 H. Heithier, K. Ballschmiter, H. Möhwald, *Photochem. Photobiol.* **37**, 201 (1983)
- 41 C. Chapados, R. M. Leblanc, *Biophys. Chem.* **17**, 211 (1983)
- 42 W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Coll. Sci.* **1**, 513 (1946)

- 43 L. O. Brockway, J. Karle, *J. Coll. Sci.* **2**, 277 (1947)
- 44 W. C. Bigelow, L. O. Brockway, *J. Coll. Sci.* **11**, 60 (1956)
- 45 L. S. Bartell, R. J. Ruch, *J. Phys. Chem.* **60**, 1231 (1956)
- 46 O. Levine, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* **61**, 1068 (1957)
- 47 L. S. Bartell, R. J. Ruch, *J. Phys. Chem.* **63**, 1045 (1959)
- 48 J. Sagiv, *Isr. J. Chem.* **18**, 339 (1979)
- 49 J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92 (1980)
- 50 L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 674 (1983)
- 51 R. Maoz, J. Sagiv, *J. Coll. Interf. Sci.* **100**, 465 (1984)
- 52 J. Gun, J. Sagiv, *J. Coll. Interf. Sci.* **112**, 457 (1986)
- 53 J. Sagiv, J. Gun, R. Maoz, L. Netzer, *Surfact. Sol.* **5**, 965 (1986)
- 54 E. Sabatani, I. Rubinstein, R. Maoz, J. Sagiv, *J. Electroanal. Chem.* **219**, 365 (1987)
- 55 E. Sabatani, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem.* **91**, 6663 (1987)
- 56 L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 570 (1990)
- 57 Fournisseur: Sigma Chemical Company
- 58 Fournisseur: Applied Scientific Lab Inc.
- 59 Fournisseur: Applied Scientific Lab Inc.
- 60 Pour reproduire les conditions de travail de E. E. Polymeropoulos, J. Sagiv, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1836 (1978)
- 61 B. Yavorski, A. Detlaf, *Aide-mémoire de physique*, MIR, Moscou (1975, réimpression de 1984)
- 62 La grandeur spécifique concernée ici, C'_J , se rapporte à l'aire de la jonction ($C'_J = C_J/A_J$).
- 63 J. C. Fisher, I. Giaever, *J. Appl. Phys.* **32**, 172 (1961)
- 64 T. M. Ginnai, D. P. Oxley, R. G. Pritchard, *Thin Solid Films* **68**, 241 (1980)

- 65 H. Scher, E. W. Montroll, *Phys. Rev. B* **12**, 2455 (1975)
- 66 W. H. Teukolsky, S. A. Vetterling, W. T. Flannery, *Numerical Methods in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge (1992)
- 67 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ième} édition, Dunod Université, Paris (1983)
- 68 D. R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen & Co Ltd, Londres (1967)
- 69 S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, 2^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York (1981)
- 70 H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris (1987)
- 71 I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960)
- 72 I. Giaever, K. Megerle, *Phys. Rev.* **122**, 1101 (1961)
- 73 I. Giaever, H. R. Hart, K. Megerle, *Phys. Rev.* **126**, 941 (1962)
- 74 D. E. Thomas, J. M. Klein, *Rev. Sci. Instrum.* **34**, 920 (1963)
- 75 W. R. Patterson, J. Shewchun, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 1704 (1964)
- 76 D. E. Thomas, J. M. Rowell, *Rev. Sci. Instrum.* **36**, 1301 (1965)
- 77 J. G. Adler, J. E. Jackson, *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 1049 (1966)
- 78 J. S. Rogers, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1184 (1970)
- 79 H. W. Korb, N. Holonyak Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 90 (1972)
- 80 M. Altwein, H. Finkenrath, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **6**, 770 (1973)
- 81 A. F. Hebard, P. W. Shumate, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 529 (1974)
- 82 S. Colley, P. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1192 (1977)
- 83 M. V. Moody, J. L. Paterson, R. L. Ciali, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 903 (1979)
- 84 G. Fisher, W. Trotzman, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12**, 1159 (1979)
- 85 L. D. Flesner, A. H. Silver, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 1411 (1980)
- 86 S. Reynolds, L. D. Gregson, C. C. Horley, D. P. Oxley, R. G. Pritchard, *Surf. Interf. Anal.* **2**, 221 (1980)

- 87 A. B. Dargis, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 46 (1981)
- 88 H. Ratinen, *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 697 (1983)
- 89 D. G. Walmsley, I. W. N. McMorris, W. E. Timms, W. J. Nelson, J. L. Tomlin, T. J. Griffin, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1052 (1983)
- 90 A. Edgar, A. Zyskowski, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **18**, 863 (1985)
- 91 G. J. Gajda, W. H. Weinberg, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 700 (1985)
- 92 A. Edgar, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **20**, 340 (1987)
- 93 K. W. Hipps, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 265 (1987)
- 94 R. Christanell, J. Smoliner, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1290 (1988)
- 95 K. W. Hipps, U. Mazur, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1903 (1988)
- 96 T. Horiuchi, F. Ebisawa, H. Tabei, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 993 (1989)
- 97 Y. Wang, R. R. Mallik, P. N. Henriksen, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 890 (1993)
- 98 J. G. Adler, T. T. Chen, J. Straus, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 362 (1971)
- 99 J. G. Adler, J. Straus, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 158 (1975)
- 100 R. Magno, J. G. Adler, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 217 (1981)
- 101 S. Gauvin, R. M. Leblanc, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 149 (1992)
- 102 T. Horiuchi, F. Ebisawa, H. Tabei, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 993 (1989)
- 103 Ce travail fut largement assisté par Jean-Luc Brousseau, tandis que le logiciel d'acquisition de données est entièrement son oeuvre. Le lecteur est référé à son mémoire de maîtrise (Centre de recherche en photobiophysique, Université du Québec à Trois-Rivières) pour plus de détails.
- 104 En anglais: «lock-in amplifiers»
- 105 J. Klein, A. Léger, M. Belin, D. Défourneau, M. J. L. Sangster, *Phys. Rev. B* **7**, 2336 (1973)
- 106 K. W. Hipps, S. L. Peter, *J. Phys. Chem.* **93**, 5717 (1989)
- 107 P. Horowitz, W. Hill, *The Art of Electronics*, 2^{ième} édition, Cambridge University Press, Cambridge (1989)

- 108 R. Morrison, *Grounding and Shielding Techniques in Instrumentation*, 2^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York (1977)
- 109 D. A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, 3^{ième} édition, Saunders College Publishing, Philadelphie (1985)
- 110 D. F. Stout, M. Kaufman (Éd.), *Handbook of Operational Amplifier Circuit Design* McGraw-Hill, New York (1976)
- 111 Modèle 4000A de Krohn-Hite Corporation (Cambridge, États-Unis)
- 112 B. L. Blackford, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 1198 (1971)
- 113 G. I. Yepifanov, Yu. A. Moma, *Introduction to Solid-State Electronics* Mir, Moscou (1984)
- 114 C. S. Korman, R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **15**, 1877 (1977)
- 115 D. G. Walmsley, W. J. Nelson, N. M. D. Brown, R. B. Floyd, *Appl. Surf. Sci.* **5**, 107 (1980)
- 116 D. P. Oxley, A. J. Bowles, C. C. Horley, A. J. Langley, R. G. Pritchard, D. L. Tunnicliffe, *Surf. Interface Anal.* **2**, 31 (1980)
- 117 K. Murata, H. Monjushiro, S. Ikeda, *Bunseki Kagaku* **29**, 31 (1980)
- 118 D. G. Walmsley, J. L. Tomlin, *Prog. Surf. Sci.* **18**, 247 (1985)
- 119 M. Higo, S. Mizutaru, S. Kamata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2960 (1985)
- 120 H. Ratinen, M. Kiviharju, *Spectrochimica Acta* **45A**, 729 (1989)
- 121 D. G. Walmsley, J. L. Tomlin, *Prog. Surf. Sci.* **18**, 247 (1985)
- 122 T. Horiuchi, F. Ebisawa, H. Tabei, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 993 (1989)
- 123 P. K. Hansma, *Phys. Rep. C* **30**, 145 (1977)
- 124 C. S. Korman, R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **15**, 1877 (1977)
- 125 D. G. Walmsley, W. J. Nelson, N. M. D. Brown, R. B. Floyd, *Appl. Surf. Sci.* **5**, 107 (1980)
- 126 D. P. Oxley, A. J. Bowles, C. C. Horley, A. J. Langley, R. G. Pritchard, D. L. Tunnicliffe, *Surf. Interf. Anal.* **2**, 31 (1980)
- 127 K. Murata, H. Monjushiro, S. Ikeda, *Bunseki Kagaku* **29**, 31 (1980)

¹²⁸ M. Higo, S. Mizutaru, S. Kamata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2960 (1985).

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

Dans la vie il y a deux tragédies. L'une est de ne pas avoir ce que l'on désire, l'autre, c'est de l'avoir.
(G. B. Shaw)

4.1 OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Dans cette section, nous décrivons quelques observations que nous croyons utiles de rapporter. Elles ne sont pas nécessairement cruciales mais peuvent néanmoins être utiles aux personnes amorçant un projet de recherche en SETI. Certaines observations ayant été faites plutôt tardivement, la description ci-dessous n'est pas chronologique.

4.1.1 Rugosité des électrodes d'étain

Nous le verrons plus en détail dans les prochaines sections, les jonctions $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{É}(\text{LB}:1)/\text{Pb}$ ont une résistance électrique très grande. Cette situation n'est pas favorable à la SETI.

Pour s'affranchir de cette contrainte, suivant Handy et Scala¹, Ginnai, Oxley et Pritchard² ont utilisé l'étain en tant qu'électrode de base. En réalisant des jonctions $\text{Sn}/\text{SnO}_x/\text{C}_{18}(\text{LB}:1)/\text{Pb}$, Ginnai, Oxley et Pritchard ont été les premiers à rapporter l'observation de l'effet tunnel inélastique soit disant *à travers* les couches monomoléculaires d'acide gras. Ils soutiennent que cette observation est *l'ultime* preuve de la possibilité de l'effet tunnel à travers les couches monomoléculaires.

Toutefois, au moment de reproduire leurs résultats, nous avons fait une observation qui n'est pas rapportée par Ginnai, Oxley et Pritchard. Les électrodes d'étain, préparées *dans les mêmes conditions* que ces derniers, se présentent comme si elles étaient couvertes d'un voile. Celui-ci donne aux électrodes un aspect lactescent. Néanmoins, la réflexion métallique usuelle reste perceptible.

Nous avons attribué cet effet à une importante rugosité de surface. Deux arguments soutiennent cette hypothèse.

1 Épaisseur minimale

Lorsque l'étain est vaporisé sur un substrat maintenu à température de la pièce, l'épaisseur *moyenne* requise pour que la conduction ait lieu dans le plan de l'électrode se situe entre 200 et 300 nm. Ceci montre que les îlots de condensation ne se touchent pas avant que l'épaisseur moyenne du film vaporisé atteigne environ 250 nm. On comprend que le film résultant soit très rugueux. Cette observation est soutenue par le fait que l'étain se détache très facilement des substrats de verre; un simple chiffon suffit. On le sait, la rugosité est d'autant plus faible que l'affinité du métal vaporisé pour le substrat est grande.

2 La température du substrat

Si le voile opalin est effectivement dû à une importante rugosité de surface, il doit être atténué lorsque le métal est vaporisé sur un substrat maintenu à très basse température. Tel qu'attendu, lorsque le substrat est maintenu à 77 K, le voile opalin disparaît et la réflexion métallique usuelle est entière.

L'importante rugosité des électrodes d'étain peut être à l'origine du manque de reproductibilité souligné par Handy et Scala. Tel que vu avec un grossissement de seulement 250 \times , même une électrode d'étain d'épaisseur moyenne de 1 000 nm reste trouée³. Ce cas représente un cas extrême dont ne devaient pas être avisés Ginnai, Oxley et Pritchard.

Lorsqu'on s'intéresse aux couches monomoléculaires de type LB, l'emploi d'électrodes d'étain est hasardeux. Comme le montre la figure 4.1, c'est un phénomène connu, les couches monomoléculaires d'acides gras peuvent ponter les défauts de surface, même ceux engendrés par une importante rugosité^{4,5}. Comme Ginnai, Oxley et Pritchard, nous trouvons que le rapport de déposition de l'acide octadécanoïque (stéarique) en film LB sur l'étain, vaporisé à la température de la pièce, est très voisin de l'unité.

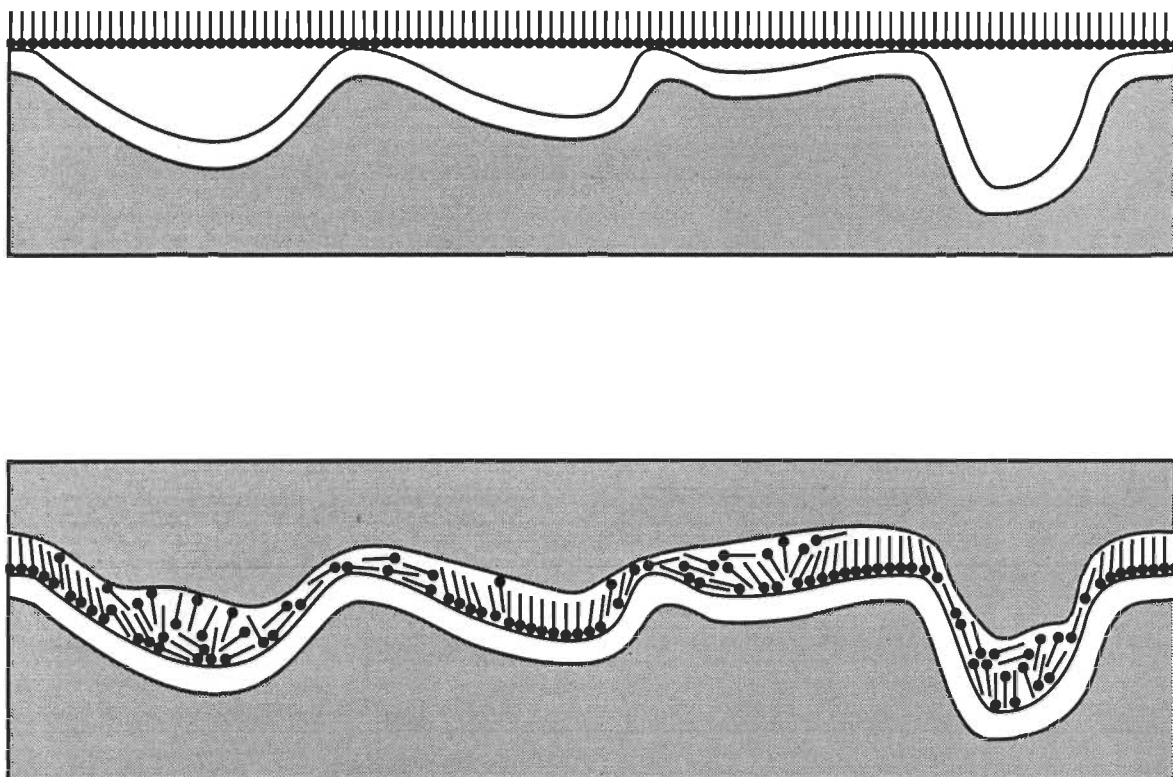


Figure 4.1 Destruction de l'architecture supramoléculaire par l'électrode complémentaire

L'importante rugosité des électrodes d'étain peut avoir des conséquences capitales sur l'architecture supramoléculaire; spécialement lors de la déposition de l'électrode complémentaire. Certes l'énergie apportée au film monomoléculaire par les atomes est insuffisante pour dégrader les molécules, mais il suffit de peu d'énergie pour détruire la fragile organisation lamellaire de la monocouche. De plus, les molécules d'eau éventuellement trappées dans les creux, entre la couche d'oxyde et le film monomoléculaire, pourront rompre ce dernier par évaporation lors de la mise sous vide préalable à la vaporisation de l'électrode complémentaire.

Bref, les conclusions de Ginnai, Oxley et Pritchard à propos de la manifestation de l'effet tunnel à travers les couches monomoléculaires sont sujettes à caution.

Le spectre de la figure 4.2 est celui de l'acide octadécanoïque déposé par la méthode LB selon les prescriptions du chapitre précédent. Il s'agit d'une jonction $\text{Sn}/\text{SnO}_x/\text{C}_{18}(\text{LB}:1)/\text{Pb}$ où l'étain est vaporisé sur substrat maintenu à TP. Pour ce type de jonction, il s'agit là de notre meilleur spectre.

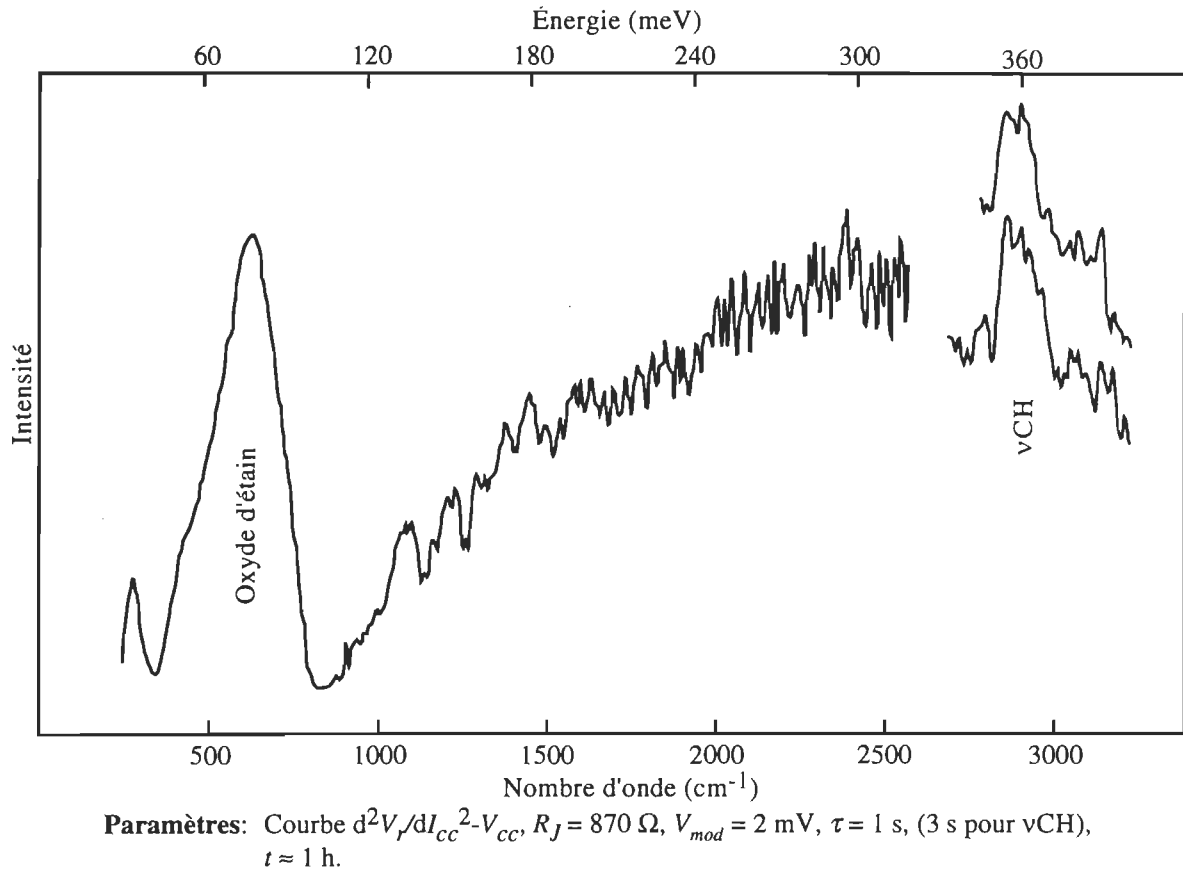


Figure 4.2 Spectre d'une jonction $\text{Sn}/\text{SnO}_x/\text{C}_{18}(\text{LB}:1)/\text{Pb}$ où l'étain est déposé sur substrat maintenu à TP

Ce spectre est caractérisé par un rapport S/B très médiocre: au mieux, 5 pour la région des étirements CH et environ 1 à 180 meV. Les étirements CH sont distinctifs mais la reproductibilité n'est pas très bonne. De plus, les modes vibratoires de 1 000 à 1 500 cm^{-1} sont à peine visibles. Au passage, notons que le spectre présenté par Ginnai, Oxley et Pritchard, lui aussi, n'est pas de très grande qualité.

Le facteur de qualité de 0,642 indique que l'effet tunnel domine la conduction au sein de la jonction. Toutefois, comme les modes vibratoires sont faiblement excités, nous en concluons que l'effet tunnel a bien lieu *mais principalement à travers la couche d'oxyde d'étain*. Là où la séparation interélectrode est minimale et où les molécules sont peu nombreuses.

Le spectre de la figure 4.3 est comme le précédent mais cette fois, l'étain est vaporisé sur substrat maintenu à 77 K.

Malgré un facteur de qualité de 0,648, aucun mode vibratoire n'apparaît! La situation est similaire à la précédente. Nous en inférons que la réduction de rugosité est insuffisante pour conserver l'intégrité du film monomoléculaire.

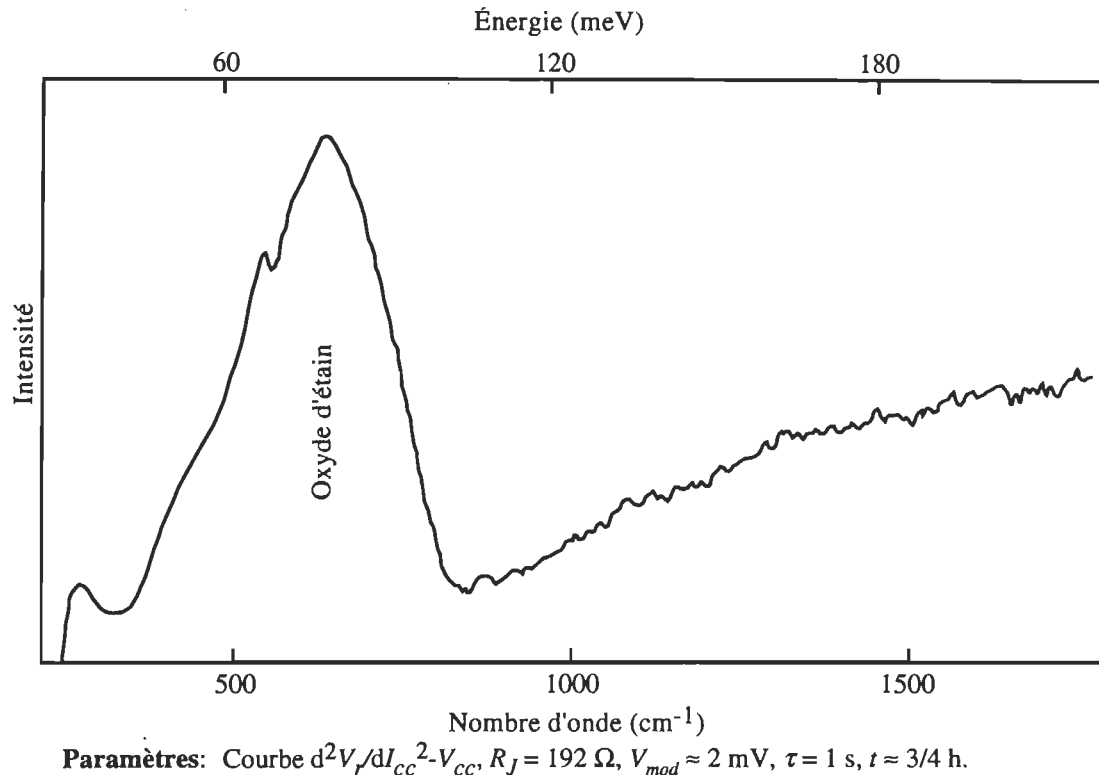


Figure 4.3 Spectre d'une jonction Sn/SnO_x/C₁₈(LB:1)/Pb où l'étain est déposé sur substrat maintenu à 77 K

4.1.2 Bruit spectral

Le niveau de bruit apparaissant sur la figure 4.2 est très important et il est souhaitable d'analyser son origine.

Dans la théorie électronique des circuits, trois sources de bruit doivent être prises en compte⁶.

1 Bruit thermique

Ce bruit est aussi connu sous les noms de «bruit Johnson» ou «bruit Nyquist». Il origine des *fluctuations spatiales* de charge provoquées par l'agitation thermique. Un exemple type de bruit thermique est le «chuintement» d'une radio hors syntonisation en mode MF.

Aux bornes de toute résistance, ces fluctuations génèrent un bruit *en tension* dont le spectre est indépendant de la fréquence. Pour cette raison, le bruit thermique est un bruit blanc. À partir de considérations statistiques et de la distribution de Fermi-Dirac, on

trouve l'expression de la tension *efficace* générée aux bornes des résistances⁷. Dans le contexte qui nous concerne, la résistance invoquée est celle de la jonction.

$$V_{therm} = \sqrt{4BR_J T_J \Delta f} \quad 4.1$$

Ici, Δf représente la largeur de la bande passante instrumentale. Via la constante de temps, l'amplificateur à accord de phase limite celle-ci⁸.

$$\Delta f = \frac{1}{4\tau} \quad 4.2$$

L'agitation thermique perturbe la circulation du courant et se manifeste par un bruit *en courant*.

$$I_{therm} = \sqrt{\frac{4BT_J \Delta f}{R_J}} \quad 4.3$$

2 Bruit particulaire ou «grenaille»

Ce bruit origine de la nature granulaire des porteurs de charge. Le flux d'électrons ne peut s'identifier totalement à l'écoulement d'un fluide. Le courant électrique est porté par des entités *discrètes* qui traversent les interfaces plus ou moins au hasard. En première approximation, si on néglige l'interaction électronique mutuelle, les fluctuations du flux de particules sont décrites par la statistique de Poisson. Un exemple type de bruit particulaire est le bruit que fait la pluie sur un parapluie.

Un développement formel de ces idées conduit à l'expression du bruit *en courant*⁹.

$$I_{part} = \sqrt{2qI_{cc}\Delta f} \quad 4.4$$

À partir de l'exemple du parapluie, on peut comprendre la présence du terme I_{cc} . En effet, le bruit que fait un parapluie est d'autant plus fort que la pluie est intense.

3 Bruit «rose»

Le bruit rose est aussi dit «bruit $1/f$ »¹⁰. Comme cette dénomination l'indique, contrairement aux bruits blanc: thermique et particulaire, le spectre en puissance du bruit rose est d'autant plus important que la fréquence est basse. Particulièrement en deçà de 100 Hz, le bruit rose peut largement dominer les bruits thermique et particulaire.

Encore de nos jours, sa nature reste mystérieuse. À ce propos, voici un extrait tiré du livre de P. Horowitz et W. Hill: *The Art of Electronics*, page 432, 2^{ième} édition, Cambridge University Press, Cambridge (1989)

«Curiously enough, $1/f$ noise is present in nature in unexpected places, e. g., the speed of ocean currents, the flow of sand in an hourglass, the flow of traffic on Japanese expressways, and the yearly flow of the Nile measured over the last 2000 years. If you plot the loudness of a piece of classical music versus time, you get a $1/f$ spectrum! No unifying principle has been found for all the $1/f$ noise that seems to be swirling around us, although particular sources can often be identified in each instance.»

En électronique, le bruit rose se rencontre fréquemment dans le courant de polarisation des transistors ou encore dans le courant cathodique des tubes à vide. Jusqu'à ce jour on ne sait le décrire que de manière empirique. Sa dépendance formelle est $1/f^a$, où a prend une valeur entre 0,9 et 1,35. Par exemple, nous savons que ce bruit est fonction des détails de construction des dispositifs (choix des matériaux, types de connexions *et cetera*).

À propos des bruits thermique et particulière, il est simple de voir que dans le contexte de la SETI le second domine toujours le premier. De plus, le rapport de ces bruits est indépendant des paramètres de la jonction. Il n'est fonction que de la température et de la tension continue appliquée à celle-ci. En fait

$$\frac{I_{part}}{I_{therm}} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{q}{BT_J} V_{cc}} \quad 4.5$$

La figure 4.4 montre le graphique de ce rapport pour la gamme spectrale concernée par la SETI ($T_J = 4$ K).

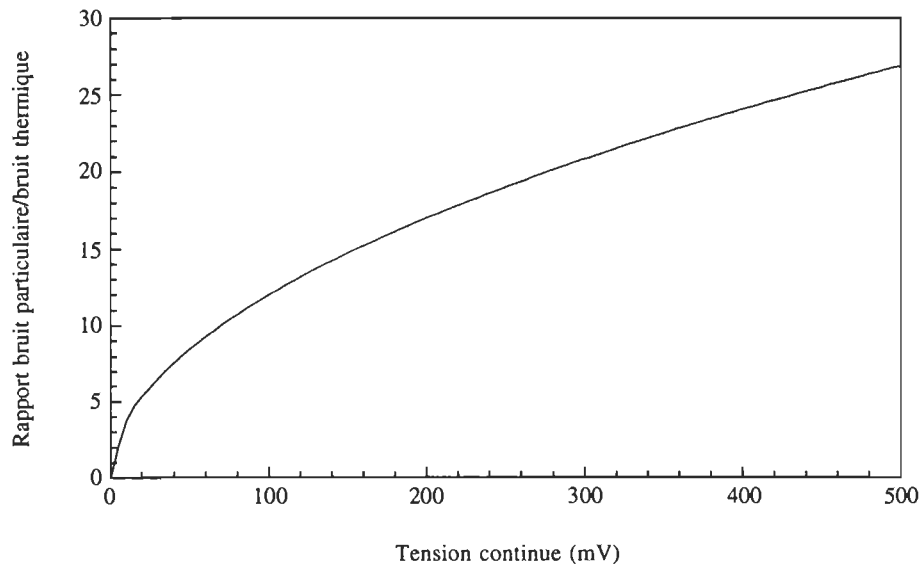


Figure 4.4 Rapport en courant des bruits particulière et thermique pour le contexte type de la SETI

Lorsque seuls les bruits thermique et particulaire se manifestent, à partir du modèle de la cassure brusque présenté au chapitre précédent, il est possible d'évaluer *a priori* le rapport S/B des spectres tunnels.

Soulignons que le modèle de la cassure brusque représente une situation idéale. Les calculs du rapport S/B qui en découlent correspondent au cas le plus favorable qui soit. En réalité le changement de conductance n'est pas localisé *précisément* en tension. Le changement de conductance s'étend plutôt sur une certaine gamme de tension au voisinage de chaque tension critique. Malheureusement, le profil du changement de conductance reste théoriquement incertain. Il apparaît difficile de développer un modèle plus réaliste que celui de la cassure brusque sans procéder à la caractérisation expérimentale du profil de changement de conductance.

Mettant en cause des variables non corrélées, le bruit résultant est donné par la somme «pythagorienne» de toutes les contributions.

$$I_{res} = \sqrt{I_{therm}^2 + I_{part}^2} \quad 4.6$$

De l'équation 3.30 à 3.33, on détermine l'amplitude de la composante $2f$. Du même coup, on trouve le rapport S/B.

$$\rho_{S/B} \equiv \frac{I_{2f}}{I_{res}} = \frac{2}{3\pi} \frac{\Delta G}{G} \frac{V_{mod}}{\sqrt{(4BT_J R_J + 2qR_J V_{cc}) \Delta f}} \quad 4.7$$

Les figures 4.5 et 4.6 montrent l'évolution du rapport S/B à 360 meV en fonction de la résistance de la jonction dans une situation spectrale type. Dans un tel contexte, $T_J = 4$ K, $V_{mod} = 1$ mV et la constante de temps de l'amplificateur à accord de phase, ce qui détermine la largeur de la bande passante, τ , vaut 1 s. Pour la figure 4.5, on suppose un changement de conductance relatif, $\Delta G/G$, de 1% tandis que pour la figure 4.6 cette valeur est de 0,1%.

Pour le spectre de la jonction Sn/SnO_x/C₁₈(LB:1)/Pb de la figure 4.2, à partir de l'équation 4.7 et en supposant un changement de conductance relatif défavorable de 0,1%, on devrait observer un rapport S/B de 147 à 360 meV et 120 à 180 meV. Or, les rapports S/B observés sont presque deux ordres de grandeur plus faibles.

Tel que le montrent les spectres présentés ultérieurement dans ce chapitre, nous avons obtenu des rapports S/B largement supérieurs à celui dont il est question ici. Nous croyons que ce bruit "supplémentaire" est généré par la jonction elle-même. Il doit y avoir un excédent de bruit *intrinsèque* à la jonction. Il pourrait bien s'agir d'une manifestation du bruit rose.

Le fort champ électrique régnant dans la jonction pourrait en être la cause. Initiée par la déposition de l'électrode complémentaire, sous l'action du champ électrique, une lente réorganisation moléculaire peut se produire et entraîner une lente fluctuation des para-

mètres électriques de la jonction. En accord avec le bruit rose, parce que la température des jonctions est très basse, les mouvements de grande amplitude seront aussi très lents et susceptibles d'entériner une dépendance spectrale en $1/f^a$.

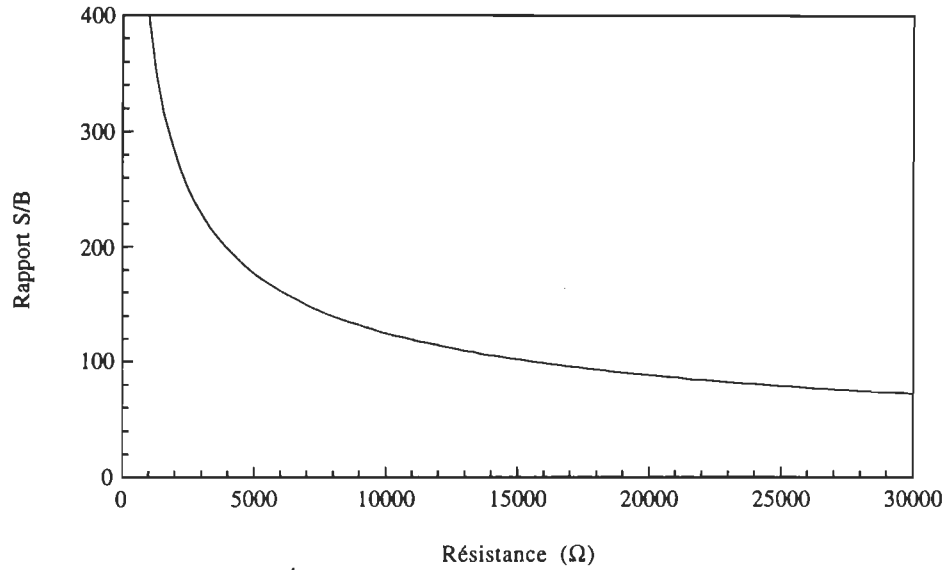


Figure 4.5 Évolution du rapport S/B à 360 meV en fonction de R_J pour $\Delta G/G = 1\%$

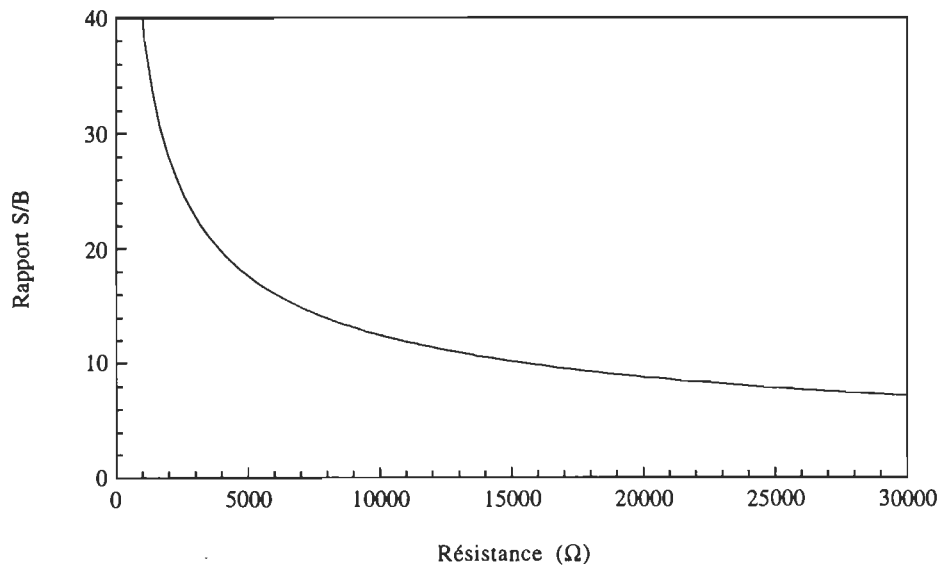


Figure 4.6 Évolution du rapport S/B à 360 meV en fonction de R_J pour $\Delta G/G = 0,1\%$

Pour les autres spectres présentés ultérieurement dans cette thèse, il est exceptionnel de rencontrer un bon accord entre les rapports S/B attendus et obtenus; tel est le cas de l'acide benzoïque et quelques acides gras. Malheureusement, presque toujours, le rapport S/B est inférieur de 2 à 10 fois le rapport calculé selon l'équation 4.7. Spontanément, deux explications viennent à l'esprit.

1 Toutes les jonctions manifestent un bruit rose.

À des degrés divers, et en fonction de l'état de préparation des jonctions, à cause du fort champ électrique au sein des jonctions, il semble vraisemblable que ces dernières soient sujettes à une réorganisation moléculaire. L'ampleur de cette réorganisation pourrait être liée à la rugosité de surface de l'électrode de base ainsi que l'affinité des molécules d'intérêt pour celle-ci.

2 Le modèle de la cassure brusque surévalue de façon trop importante le rapport S/B

Tant qu'une investigation approfondie du profil de changement de conductance n'est pas entreprise, il est difficile de juger l'importance de cette possibilité.

Comme il ne fait pas partie des objectifs de cette thèse de déterminer l'origine du bruit spectral en SETI, nous ne développons pas davantage ce thème.

4.1.3 Résistance et capacitance des jonctions

4.1.3.1 Résistance

Au chapitre 2, nous avons présenté une expression à propos de l'influence de la température sur le courant au sein des jonctions MIM dont la conduction est dominée par l'effet tunnel électronique. Il s'agit de l'équation 2.68.

$$\frac{J(V,T)}{J(V,0)} = 1 + 3,206 \times 10^{-9} \frac{s^2}{U_m} T^2 + 7,195 \times 10^{-18} \frac{s^4}{U_m^2} T^4 + \dots \quad 2.68$$

La figure 4.7 montre la comparaison entre les prédictions du modèle théorique (figure 2.13) et l'expérience. Il s'agit d'une jonction type; Al/AlO_x/Pb. Afin d'avoir une résistance électrique de quelques dizaines d'ohms, l'oxyde fut formé par simple immersion dans de l'eau distillée pendant 15 ± 1 minutes.

Tel que prévu, la résistance de la jonction diminue lorsque la température s'accroît. La courbe continue représente l'ajustement paramétrique obtenu avec les paramètres suivants: $s = 23,5 \text{ \AA}$ et $U_m = 0,561 \text{ eV}$. Le coefficient de corrélation est 0,726.

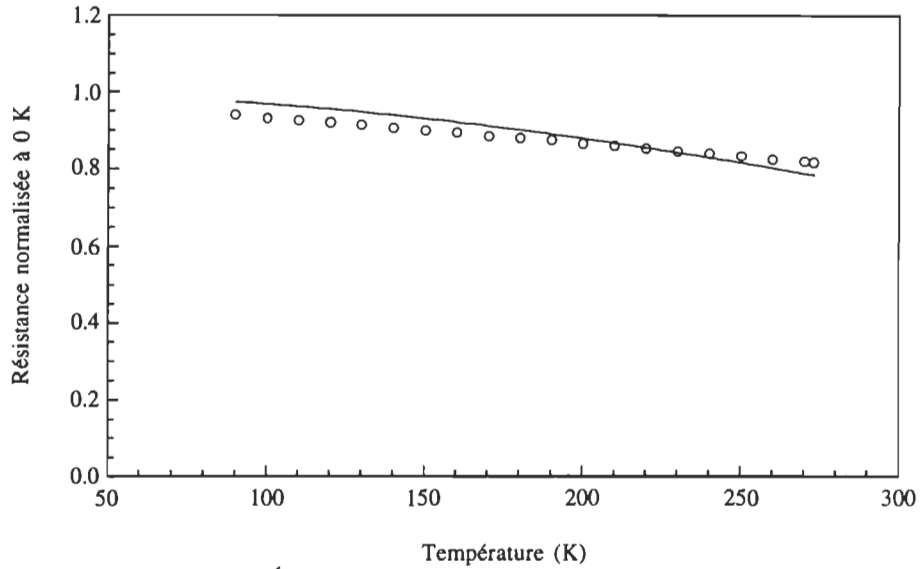


Figure 4.7 Évolution de la résistance normalisée en fonction de la température

4.1.3.2 Capacitance

Tel que le montre la figure 4.8, la variation relative de la capacitance des jonctions MIM est inférieure à 1% sur toute la gamme vibratoire.

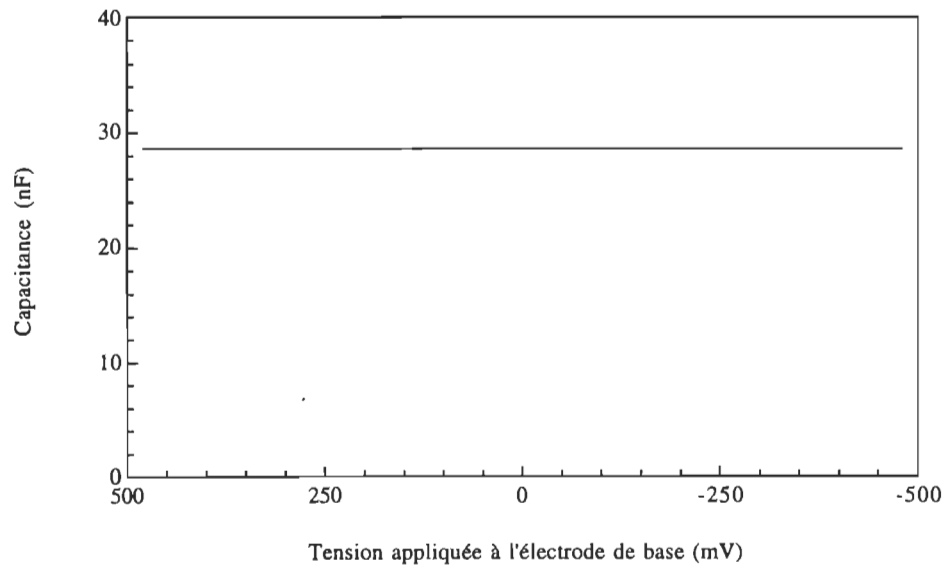


Figure 4.8 Capacitance d'une jonction Al/AlO_x/C₁₈(LB:1)/Pb en fonction de la tension

Cette constatation confirme l'hypothèse de l'indépendance de la capacitance assumée au chapitre précédent. De plus, la capacitance reste identique à TP comme à 4,2 K.

4.1.4 Oxyde d'aluminium natif

Nous le savons depuis le chapitre 3, à cause des propriétés de son oxyde, en SETI, l'aluminium est le matériau le plus largement employé pour la réalisation des électrodes de base.

Malheureusement, la plupart des études sur l'effet tunnel dans les jonctions MIM négligent l'effet de cet oxyde sur les propriétés électriques de ces jonctions. Notre point de vue est différent. Autant que faire se peut, nous tentons de prendre en compte l'effet de la couche d'oxyde.

Il nous apparaît donc utile de rapporter nos observations sur l'épaisseur de la couche d'oxyde natif et surtout, *une fois la jonction complétée*, l'évolution de sa croissance.

4.1.4.1 Épaisseur

Nous le savons, quatre jonctions sont préparées simultanément sur le même substrat. Sur ce substrat, d'une jonction à l'autre l'épaisseur de la couche d'oxyde varie de tout au plus quelques %. Cependant, d'un jour à l'autre l'épaisseur de la couche d'oxyde varie entre 5 Å et 40 Å. Ces valeurs sont des extrêmes. Tout à fait en accord avec ce que rapporte la littérature¹¹, la majorité des jonctions ont une couche d'oxyde se situant entre 10 et 25 Å.

La variation journalière de l'épaisseur du film d'oxyde montre qu'au moins un paramètre est hors contrôle. Nous croyons, qu'au moment du bris du vide, le taux d'humidité et la température de l'air ambiant jouent un rôle. Toutefois, nos tentatives de corrélation entre ces paramètres et l'épaisseur de la couche d'oxyde se sont révélées infructueuses.

La variation journalière de l'épaisseur du film d'oxyde peut produire un manque de reproductibilité qui, à notre avis, rend hasardeuse l'analyse de l'effet tunnel uniquement fondée sur la relation exponentielle entre la conductivité et la longueur de chaîne d'acides gras. Au chapitre suivant, nous développons une discussion plus approfondie à ce sujet.

Finalement, pour les jonctions préparées par adsorption spontanée d'acides gras, nous constatons que pour C₁₈, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est $25,8 \pm 9,6$ Å tandis qu'elle diminue à $19,3 \pm 9,9$ Å pour C₂₄. Cette différence est significative et quelque peu surprenante.

Sachant que l'oxygène se dissout relativement bien dans les alcanes, on comprend que même une fois immergée dans la solution de dopage, l'électrode de base continue de s'oxyder.

Éventuellement, l'apparition d'un film organique auto-adsorbé va ralentir la croissance de la couche d'oxyde. On comprend bien que l'inhibition ainsi produite est d'autant plus

efficace que la longueur de la chaîne aliphatique est importante. En conséquence, à condition de supposer que la solubilité de l'oxygène peu différente entre la solution $C_{\text{petit } n}$ et la solution $C_{\text{grand } n}$, l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'autant plus mince que la longueur de chaîne est longue.

Nos tentatives pour dégazer les solutions de dopage se sont avérées vaines. Le dégazage sous vide apparaît très efficace mais la constante de temps caractéristique du retour à l'équilibre atmosphérique est de quelques minutes seulement. Le temps alloué est trop court. En pratique il est impossible de réaliser un dégazage adéquat.

4.1.4.2 Cinétique

Nous le verrons plus en détail dans les pages qui viennent, la résistance, donc la conductivité, des jonctions Al/ AlO_x /É/Pb, évolue dans le temps; elle décroît. Or, exposées à l'atmosphère, la résistance des jonctions Sn/ SnO_x /É/Pb est temporellement stables. De plus, après quelques cycles thermiques de $77 \text{ K} \leftrightarrow \text{TP}$ par immersion dans l'azote liquide et exposition à l'air ambiant, la résistance de ces jonctions ne change pas. Nous en concluons que, dans le cas de jonction Al/ AlO_x /É/Pb, c'est l'aluminium qui s'oxyde et non pas le plomb.

Comme les données nécessaires ne sont pas toujours disponibles pour déduire la séparation interélectrode avec suffisamment de certitude, nous avons développé une formulation alternative qui permet de suivre la cinétique d'oxydation. C'est ce que nous faisons dans les paragraphes qui viennent.

Parce que la conductivité telle qu'exprimée par 2.59 est indépendante de la tension, la constante de temps des jonctions MIM permet de les caractériser d'une manière indépendante de leurs paramètres géométriques.

Comme la résistance et la capacitance de la jonction s'expriment respectivement par

$$R_J = \frac{s}{\sigma A_J} \quad 4.8$$

et

$$C_J = \frac{\epsilon_\rho \epsilon_o A_J}{s} \quad 4.9$$

la constante de temps s'écrit

$$\tau_J \equiv R_J C_J = \frac{\epsilon_\rho \epsilon_o}{\sigma} \quad 4.10$$

Dans le cadre du modèle standard

$$\tau_J = \left[\frac{\hbar}{e} \right]^2 \frac{\varepsilon_\rho \varepsilon_o}{\sqrt{2mU_m}} e^{2s\sqrt{2mU_m}/\hbar} \quad 4.11$$

ou encore

$$s = \frac{\hbar}{2\sqrt{2mU_m}} \left[\ln(R_J) + \ln \left[C_J \left[\frac{e}{\hbar} \right]^2 \frac{\sqrt{2mU_m}}{\varepsilon_\rho \varepsilon_o} \right] \right] \quad 4.12$$

Cette équation montre la proportionnalité entre s et $\ln(R_J)$. Ainsi, un graphique de $\ln(R_J)$ en fonction du temps nous informe donc sur l'évolution de la séparation interélectrode.

En principe, on devrait aussi prendre en compte C_J . Toutefois, nous l'avons vu au chapitre 2, contrairement à la capacitance, la résistance de la jonction est *largement* influencée par la séparation interélectrode. Par exemple, une jonction de 1 mm^2 ayant une barrière de 2 eV et une permittivité 5, voit sa capacitance passer de 14,8 nF à 12,6 nF lorsque la séparation interélectrode passe de 30 à 35 Å. Il s'agit là d'une diminution de 14%. Quant à elle, la résistance passe de $2,12 \times 10^6 \Omega$ à $4,16 \times 10^8 \Omega$, c'est-à-dire une augmentation de 19 622%! En pratique, le tracé de $\ln(R_J)$ est totalement justifié.

Les figures 4.9 et 4.10 montrent les résultats obtenus pour une jonction de résistance intermédiaire préparée par immersion dans l'eau pendant 15 secondes. La figure 4.9 montre l'évolution de la couche d'oxyde durant les 550 premières heures.

On constate qu'après la 200^{ième} heure (environ 8 jours), les points ont tendance à suivre un comportement linéaire. Cette observation nous a incité à poursuivre l'évolution sur une longue durée *sans perturber la jonction*. La figure 4.10 montre l'état de la jonction après 8 300 h (environ 49 semaines).

Deux profils de croissance sont usuellement proposés pour l'oxydation de l'aluminium: les profils logarithmique et parabolique¹². La figure 4.11 montre que l'ajustement logarithmique s'ajuste mieux aux données expérimentales¹³.

Pour les deux profils, les équations sont

$$\ln(R_J/\Omega) = 9,1418 + 0,4023 \log(t/h) \quad |r| = 0,994 \quad 4.13$$

$$\ln(R_J/\Omega) = 9,4795 + 0,0395 \sqrt{t/h} \quad |r| = 0,896 \quad 4.14$$

Une extrapolation de la fonction d'ajustement logarithmique attribue une résistance de $45\,161 \Omega$ à 8 300 h. Ceci est en profond désaccord avec la valeur mesurée: $78\,905 \Omega$. Or, la précision des mesures nous empêche d'exclure ce point. *En considérant tous les points*, la figure 4.12 montre comment le point à la 8 300^{ième} heure se démarque du profil logarithmique le mieux ajusté.

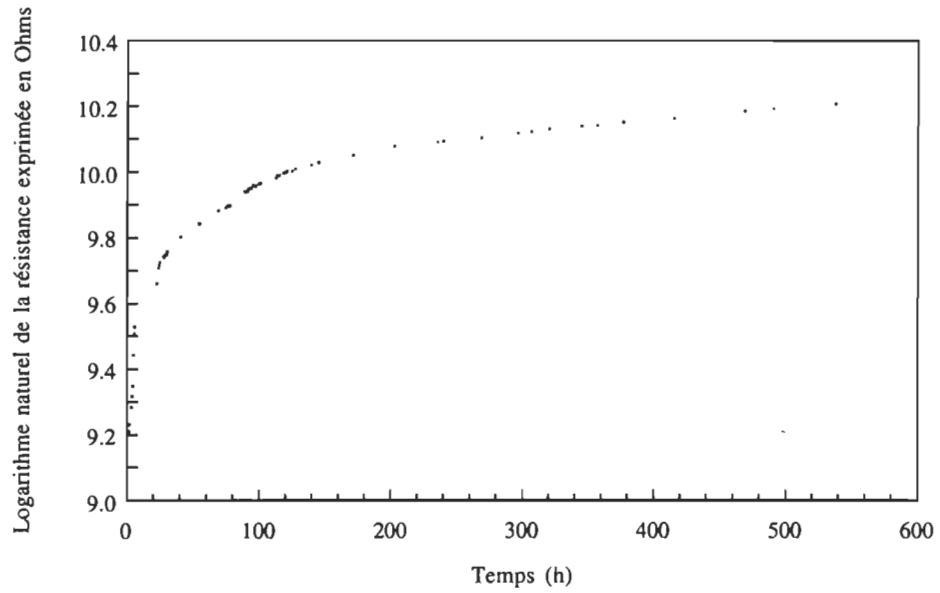


Figure 4.9 *Évolution de la résistance d'une jonction type sur une période de quelques semaines*

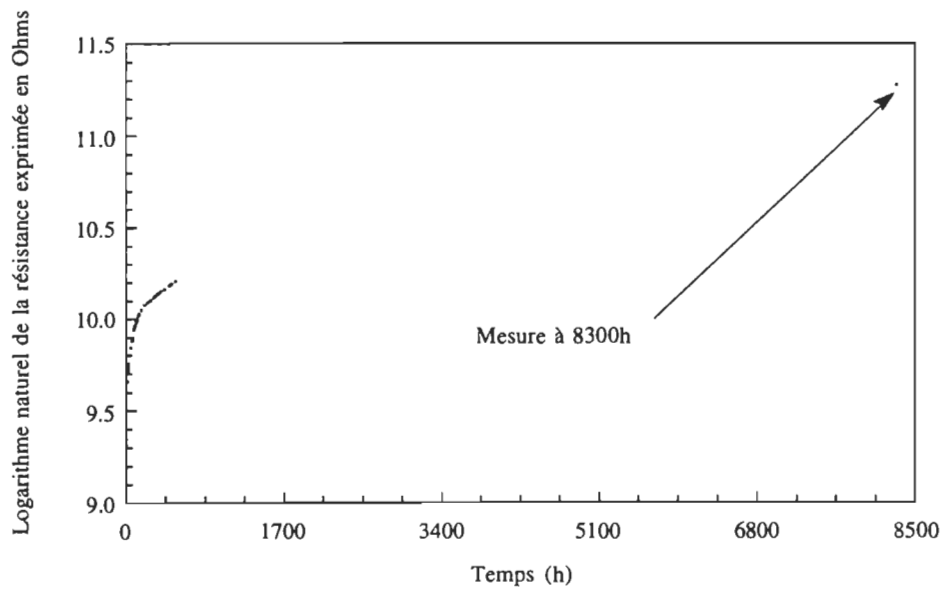


Figure 4.10 *Évolution de la résistance d'une jonction sur une période de 49 semaines*

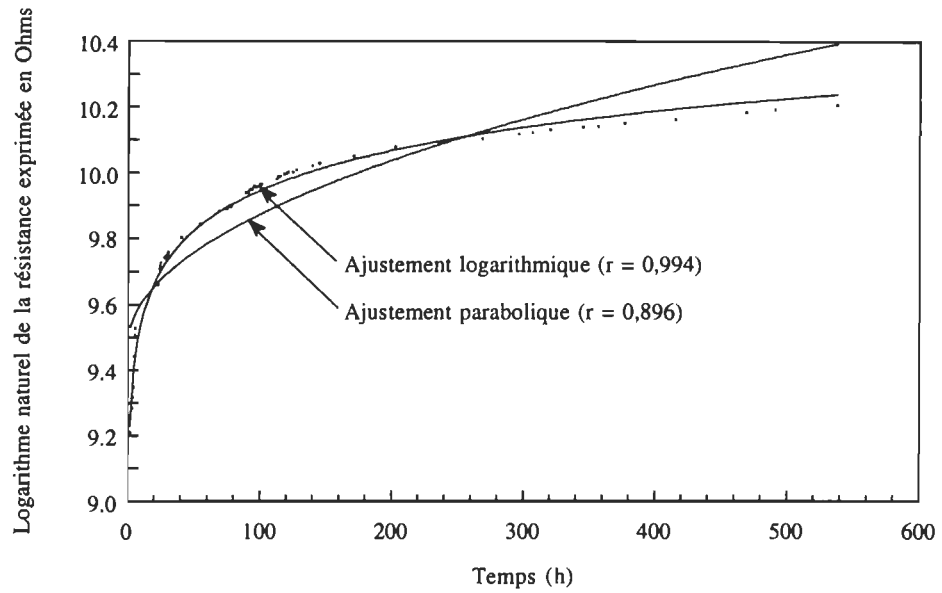


Figure 4.11 Ajustements logarithmique et parabolique sur une période de quelques semaines

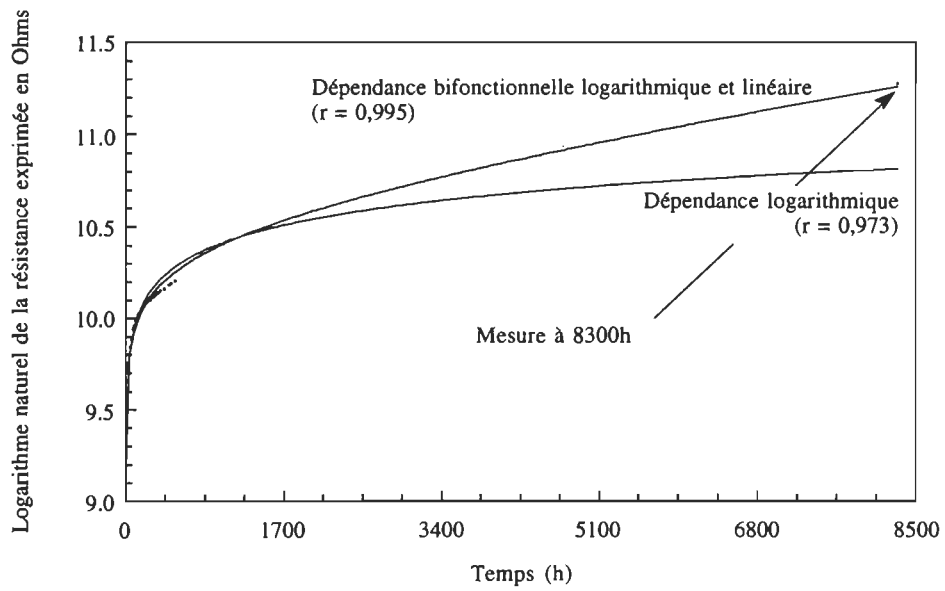


Figure 4.12 Ajustement logarithmique et bifonctionnel sur une période de 49 semaines

Le profil de croissance parabolique conduit à un ajustement encore moins satisfaisant que l'ajustement logarithmique. Cette fonction prédit une résistance de 117 928 Ω à $t = 8\,300$ h.

La tendance linéaire qui semble surgir après la 200^{ième} heure nous incite à superposer une évolution linéaire au profil logarithmique. Cette façon de faire est usuelle dans l'étude des processus d'oxydation des surfaces métalliques lorsque plus d'un mécanisme d'oxydation est mis en jeu^{14,15}.

Comme le montre la figure 4.12, avec un coefficient de corrélation de 0,995, l'ajustement résultant est excellent. L'écart entre la valeur mesurée, 78 905 Ω , et la valeur prédite par l'ajustement, 77 814 Ω , n'est que de 1,4%. La forme explicite de cette équation est

$$\ln(R_f/\Omega) = 9,1527 + 6,9339 \cdot 10^{-5}t + 0,3914 \log(t/h) \quad 4.15$$

Lorsqu'on applique une paramétrisation bifonctionnelle aux données partielles des premières semaines (Figure 4.2), avec $r = 0,996$, on obtient un ajustement à peine meilleur à celui obtenu avec un profil purement logarithmique. De plus, comme le montre l'équation 4.16, la pente de la partie linéaire est négative.

$$\ln(R_f/\Omega) = 9,1038 - 2,0465 \cdot 10^{-4}t + 0,4380 \log(t/h) \quad 4.16$$

Nous en inférons que la dépendance linéaire n'est pas dominante pas dans les premières semaines. En effet, il est fréquent que les processus d'oxydation se déroulent non pas simultanément mais plutôt successivement¹⁶. Il semble que nous ayons affaire à ce genre de situation ici. Graduellement, la cinétique logarithmique disparaît au profit d'un mécanisme à cinétique linéaire.

4.1.4.3 Interprétation

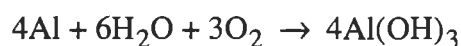
Dans cette section nous voulons examiner les modèles qui peuvent expliquer la déviation par rapport au profil purement logarithmique.

La théorie de l'oxydation de l'aluminium par effet tunnel conduit à une dépendance logarithmique de l'épaisseur en fonction du temps^{17,18}. Brièvement, selon cette théorie, les électrons libres du métal passent rapidement à travers la couche d'oxyde initiale pour réduire l'état d'oxydation de l'oxygène. Le champ électrique ainsi créé facilite la diffusion des ions dans la couche d'oxyde. La probabilité de transmission des électrons par effet tunnel à travers la couche d'oxyde étant déterminée par l'épaisseur de la barrière à franchir, on comprend que le taux de croissance du film d'oxyde est en raison inverse de son épaisseur. Lorsque la présence de charges spatiales est négligée, le formalisme de ce modèle conduit à un profil de croissance logarithmique.

De façon similaire à l'oxydation du fer qui progresse sans limite, lorsqu'on cherche un mécanisme d'oxydation à cinétique linéaire, on considère en premier lieu les processus de corrosion ou d'anodisation. Par exemple, il est bien connu que la présence de vapeur

d'eau dans une atmosphère d'oxygène influence considérablement l'oxydation de l'aluminium. De plus, les habitants des bords de mer savent très bien que l'aluminium se corode. L'atmosphère salin de ces régions est responsable de ce phénomène. Hart considère que les molécules d'eau assistent la migration des ions dans le film d'oxyde¹⁹. En première approximation, il apparaît justifié de supposer que la *mobilité* des ions est indépendante de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le mécanisme de Hart conduit donc à une cinétique d'oxydation linéaire.

En fait, l'électrochimie nous enseigne qu'en présence d'eau, l'oxygène peut réagir avec l'aluminium selon la réaction suivante.



Par réaction d'une plaque d'aluminium avec l'oxygène dissous d'une solution aqueuse saline, cette réaction est exploitée pour la réalisation de piles électrochimiques. C'est une réaction d'anodisation²⁰. Comme on ne maintient pas la circulation du courant il s'agit d'une anodisation spontanée qui laisse une couche d'oxyde sur l'aluminium. Comme toute les piles, la tension délivrée reste constante. Déterminée par l'épaisseur de la couche d'oxyde produite, c'est la résistance interne de la pile qui change.

Lorsqu'une des électrodes est faite d'aluminium, les équipes de recherche qui s'intéressent à la photoconductivité observent le phénomène dit dû «courant obscur». Ce courant est dû à l'apparition d'une tension électrique produite *en noirceur*. Il est tentant de supposer que le courant obscur est généré par l'oxydation *électrochimique* de l'aluminium. En supposant que la vapeur d'eau et l'oxygène diffusent à travers l'électrode complémentaire (même épaisse, c'est le cas lorsqu'il s'agit du plomb) il est tentant de supposer que l'oxydation électrochimique est responsable d'une lente cinétique d'anodisation linéaire de l'aluminium.

À l'exception d'une seule lame de quatre jonctions (nous y reviendrons), nous n'avons jamais mesuré de tensions électriques comparables à celles observées par les équipes s'intéressant à la photoconductivité. Parce que, la diffusion des espèces chimiques requises est fortement inhibée par nos électrodes relativement épaisses, et possiblement accentué par la faible aire de nos jonctions, même dans une résistance externe de quelques $M\Omega$, la cinétique électrochimique est probablement trop lente pour soutenir un courant suffisamment intense au maintien d'une différence de potentiel qui reste notable.

En résumé, nous croyons avoir observé la manifestation de deux mécanismes d'oxydation pour l'aluminium. L'oxydation par effet tunnel produisant une cinétique logarithmique dans les premiers jours et, à long terme, une oxydation électrochimique à cinétique linéaire. À partir du moment où la couche d'oxyde devient suffisamment importante, l'oxydation par effet tunnel électronique se fait négligeable et l'oxydation électrochimique devient le mécanisme dominant. En accord avec nos observations, à long terme, seule la cinétique d'oxydation électrochimique *linéaire* demeure.

4.2 CONDUCTION ÉLECTRONIQUE DANS LES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES D'ACIDE GRAS²¹

Rappelons-le, un des objectifs primordiaux de cette thèse concerne la recherche de la séparation interélectrode limite à partir de laquelle l'effet tunnel électronique cesse de se manifester. Pour ce faire, nous voulons suivre l'évolution du facteur de qualité en fonction de la séparation interélectrode et déterminer la limite où il devient nul.

En autorisant la maîtrise de la séparation interélectrode, l'emploi de couches monomoléculaires paraît judicieux. Puisqu'elles permettent la préparation de couches d'épaisseur déterminée, les méthodologies de Langmuir-Blodgett et d'adsorption spontanée sont deux méthodes de production de telles couches. Au précédent chapitre, nous avons exposé notre intérêt envers la seconde pour la production de monocouches d'acides gras. Parce qu'elle couvre une large gamme de longueur de chaîne *sans modification des conditions de travail*, nous avons opté pour la méthode d'adsorption spontanée.

La longueur de chaîne limite où l'effet tunnel cesse d'être le mécanisme de conduction dominant nous informe sur la taille moléculaire maximale pouvant être examinée par les techniques actuelles de la SETI. À cause de l'incertitude sur la hauteur de barrière associée aux molécules d'intérêt, cette évaluation reste tout de même approximative.

4.2.1 Monocouches adsorbées

Nos résultats sont présentés en trois sections. La première concerne le facteur de qualité, la deuxième la conductivité et la dernière concerne les spectres vibratoires.

4.2.1.1 Facteur de qualité

4.2.1.1.1 Sélection des données

La majorité des jonctions présentent une courbe de conductance dynamique très régulière; comme celle de la figure 3.21. Nous faisons référence à cette dernière en tant que courbe «normale». Parfois, nous obtenons une courbe qui diverge de ce comportement usuel. Pour illustrer cette diversité, les figures 4.13 à 4.16 présentent un échantillonnage type.

Sur les figures 4.13 et 4.14, on y constate des variations au niveau des *branches*. Parfois la courbure est positive, parfois elle est négative. La tâche étant trop considérable, notre intention n'est pas d'expliquer ces divers comportements. Nous limitons notre étude à l'évolution du facteur de qualité en fonction de la séparation interélectrode; c'est-à-dire la longueur de chaîne des acides gras.

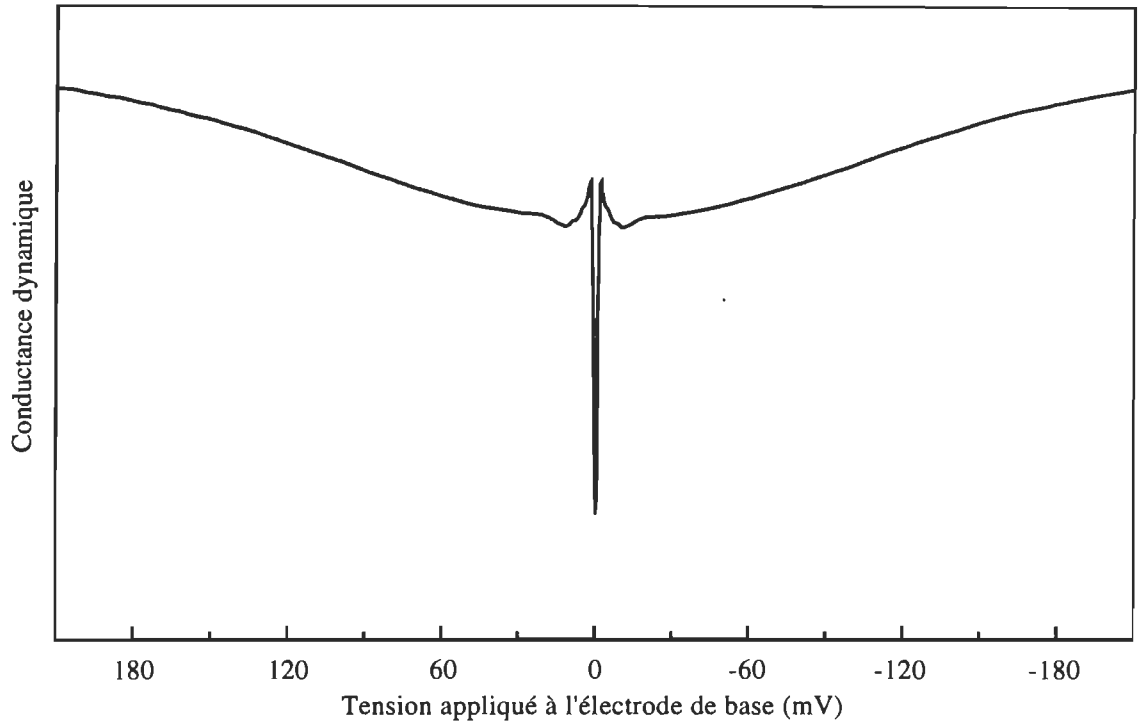


Figure 4.13 Exemple de courbe de conductance dynamique à courbure positive (vers le haut)

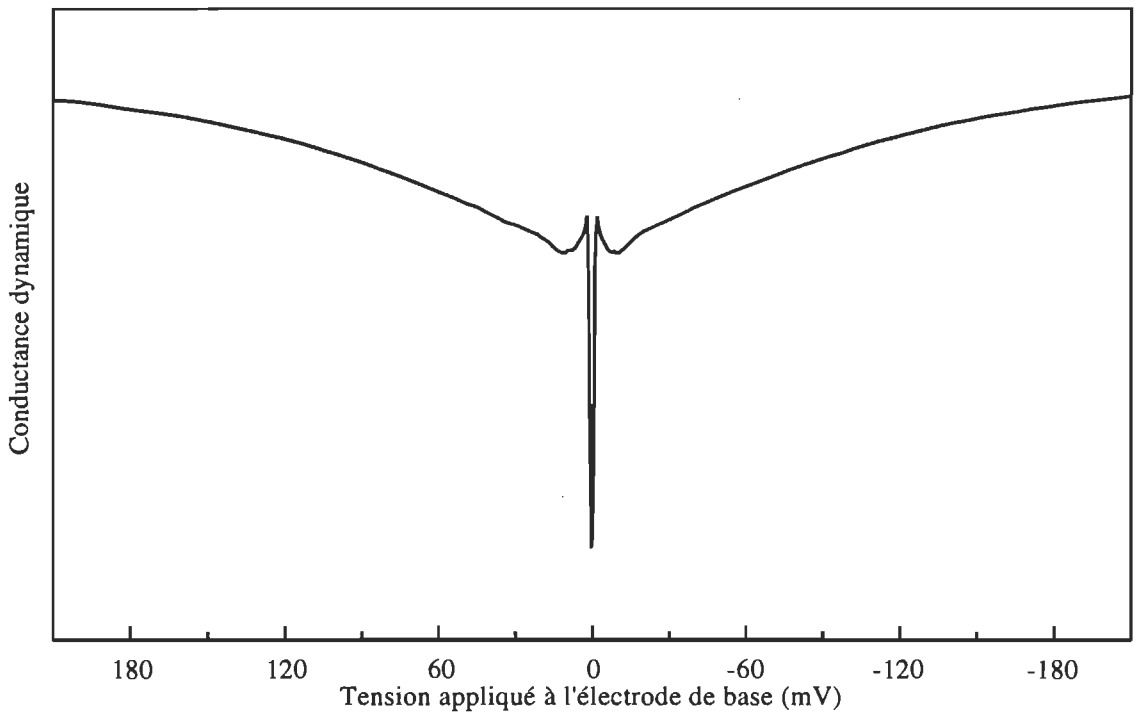


Figure 4.14 Exemple de courbe de conductance dynamique à courbure négative (vers le bas)

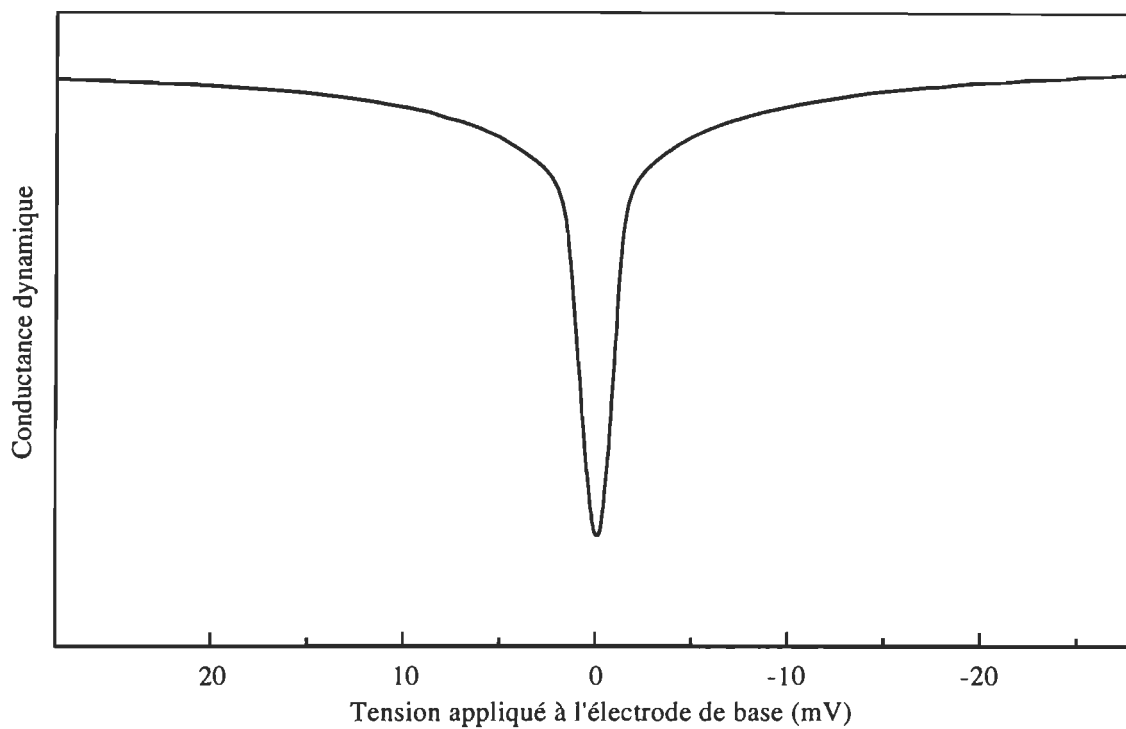


Figure 4.15 Exemple de courbe de conductance dynamique sans ailes (rejetée pour fins statistiques)

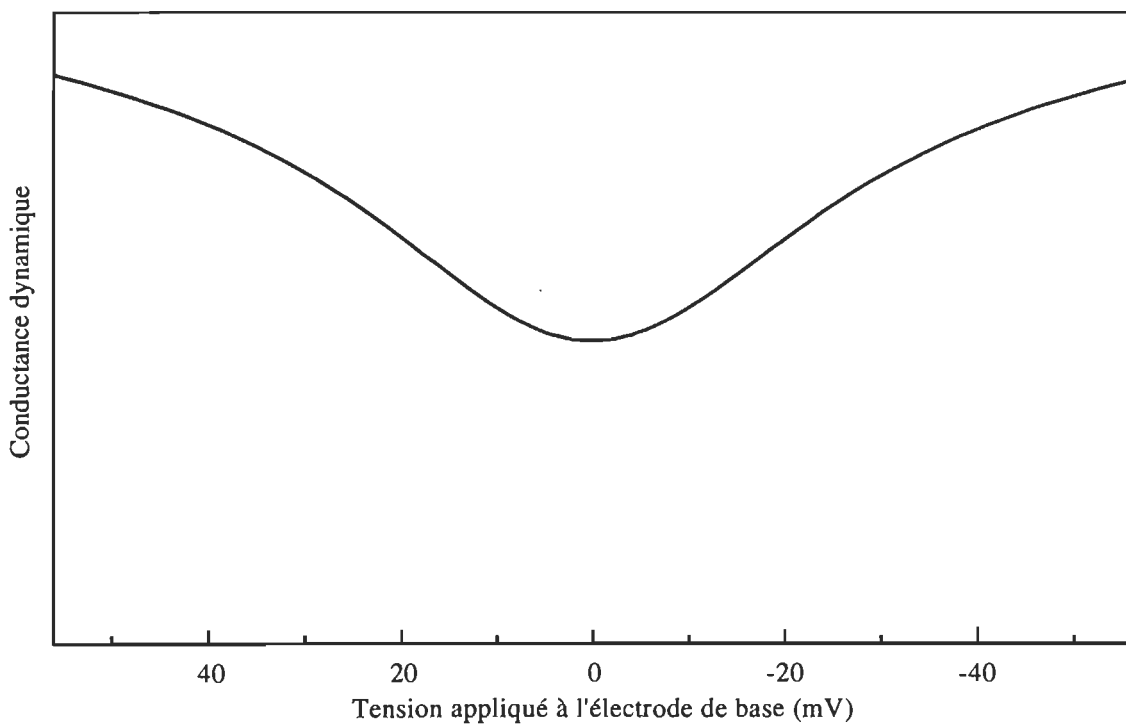


Figure 4.16 Exemple de courbe de conductance dynamique de jonction avec facteur de qualité nul

Pour bien faire, nous ne considérons que les jonctions qui ne s'écartent pas trop du comportement «normal». En vue de procéder à un traitement statistique convenable, il est nécessaire d'établir certains critères de sélection. Nous voulons filtrer, ou normaliser, les données pour ne conserver que celles dont le comportement est typique. Deux critères doivent être satisfait.

1 *Présence d'ailes*

Les ailes sont dues à la rapide variation de la densité d'états de part et d'autre de la bande interdite (figure 2.14). Ces ailes constituent une signature fiable de la manifestation de l'effet tunnel. Si seul le puits de conductance est observé, le facteur de qualité reste *in-défini* (figure 4.15). À des fins statistiques, la jonction n'est pas prise en compte. Toutefois, si le puits de conductance est aussi inexistant, le facteur de qualité est *nul* (figure 4.16). Soulignons que la seule présence des ailes n'a jamais été observée.

2 *Puits de conductance étroit*

Parce que la bande interdite du plomb à l'état supraconducteur est d'environ 2 meV, le puits de conductance ne doit pas faire plus de quelques meV (ou mV) de largeur. Si cette condition n'est pas satisfaite, le facteur de qualité reste indéfini et n'est donc pas pris en compte.

Même en présence d'un fort niveau de bruit, pour que le facteur de qualité puisse être défini, on exige la présence des ailes et des branches sur la courbe de conductance dynamique. Lorsque ni les ailes, ni le puits n'est décelable, le facteur de qualité est assumé nul.

Des 184 jonctions préparées pour recherche de la séparation interélectrode limite, 146 ont été sélectionnées. On a donc rejeté 20,7% des jonctions préparées.

4.2.1.1.2 *Dichotomie*

A priori, en fonction de la longueur de chaîne des acides gras adsorbés, on s'attend à une décroissance monotone du facteur de qualité. Éventuellement, à cause des variations journalières de l'épaisseur de la couche d'oxyde, cette décroissance peut être "bruyante".

À notre grand étonnement, *la décroissance monotone attendue n'a pas été observée*. Tel qu'illustré à la figure 4.17, pour $6 \leq n \leq 10$, le comportement statistique de 62 jonctions montre, qu'il n'y a pas de corrélation significative entre Q et n . La valeur moyenne du facteur de qualité est ici $0,600 \pm 0,021$.

Pour $11 \leq n \leq 24$, un autre comportement inattendu surgit. Une claire dichotomie se manifeste dans les valeurs du facteur de qualité. *Ou bien le facteur de qualité prend une valeur voisine de 0,6, ou bien il est nul*.

Dans l'ensemble des jonctions sélectionnées, quatre seulement sont caractérisées par un facteur de qualité "intermédiaire"; 1 jonction $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{C}_{12}(\text{AL})/\text{Pb}$ avec $Q = 0,058$ et 3

jonctions *d'une même lame* $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{C}_{18}(\text{AL})/\text{Pb}$, les plus nombreuses réalisées, avec $Q = 0,032$, $Q = 0,020$ et $Q = 0,008$. Nous y faisons référence en tant que «jonctions singulières».

À propos des trois dernières jonctions, elles sont apparues simultanément sur une même lame. Curieusement, sur cette lame nous avons observé un phénomène inusité. Pour les quatre jonctions, une tension électrique continue apparaît. À TP, nous mesurons: -1,50, -0,14, -0,20 et -0,32 mV. Cet «effet pile», déjà été rapporté par Ginnai²², fut observé à quelques reprises par nous même lors d'un séjour en Angleterre²³, et une seule fois dans nos laboratoires. Comme cette tension devient nulle lorsque la température de la jonction est abaissée à 77K, nous croyons qu'elle trouve son origine dans une réaction électrochimique. Pourquoi ce phénomène est marginal, reste toutefois énigmatique.

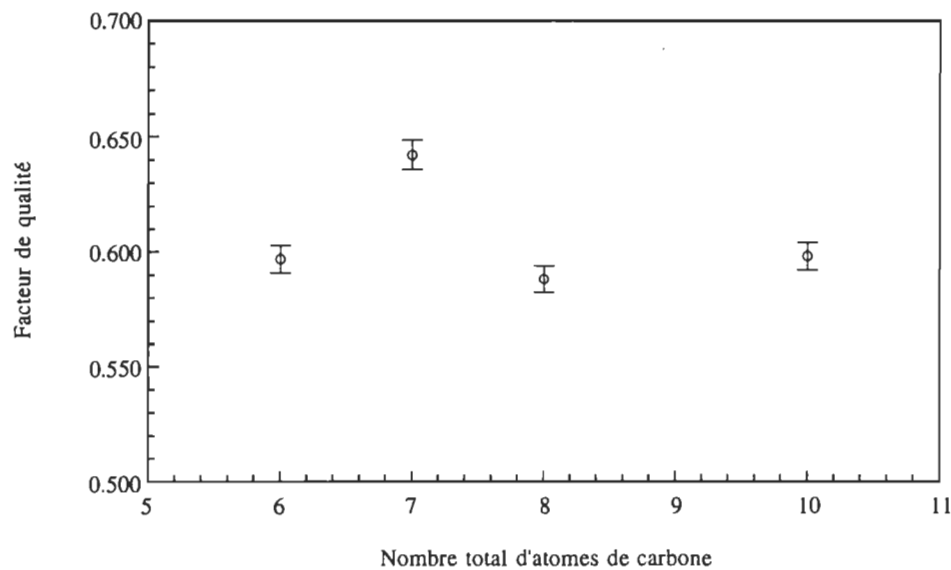


Figure 4.17 Facteur de qualité en fonction de la longueur de chaîne pour $6 \leq n \leq 10$

À l'exception de ces quatre jonctions singulières, toutes valeurs de n confondues, le facteur de qualité ne prend pas de valeurs intermédiaires. Tel que le montre la figure 4.18, les données se divisent en deux groupes. Les jonctions appartiennent au groupe I lorsque le facteur de qualité est nul et au groupe II lorsqu'il est voisin de 0,6.

Ne considérant que les valeurs non nulles, la moyenne est $0,623 \pm 0,055$. Les extremums sont 0,475 pour la valeur minimale et 0,812 pour la valeur maximale.

Finalement, la distribution des jonctions entre ces deux groupes n'est pas uniforme: elle dépend de n . À partir de $n = 11$, la proportion de jonctions appartenant au groupe I s'accroît en fonction de la longueur de chaîne. En effet, pour $n = 11$, 6 jonctions sur 24, soit 25% de la population concernée, appartiennent au groupe I. Pour $n = 12$, cette proportion est de 20 %. Avec 8 jonctions sur 30 pour $n = 18$, et 8 sur 16 pour $n = 24$ cette proportion

s'accroît respectivement à 26,7% et 50%. La figure 4.19 illustre cette tendance pour l'ensemble des jonctions sélectionnées.

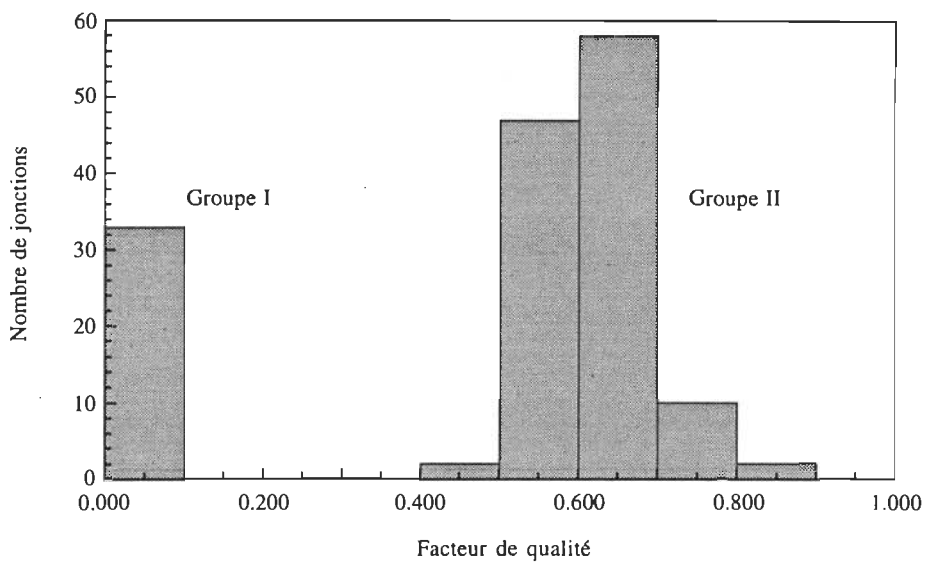


Figure 4.18 *Histogramme des valeurs obtenues pour le facteur de qualité pour l'ensemble des jonctions sélectionnées*

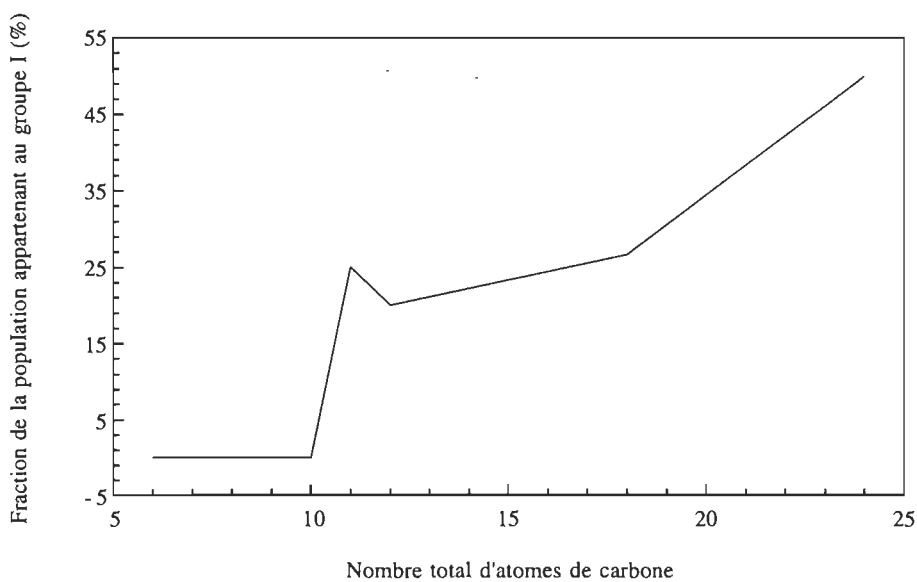


Figure 4.19 *Proportion de jonctions appartenant au groupe I en fonction de la longueur de chaîne*

4.2.1.1.3 Postulats

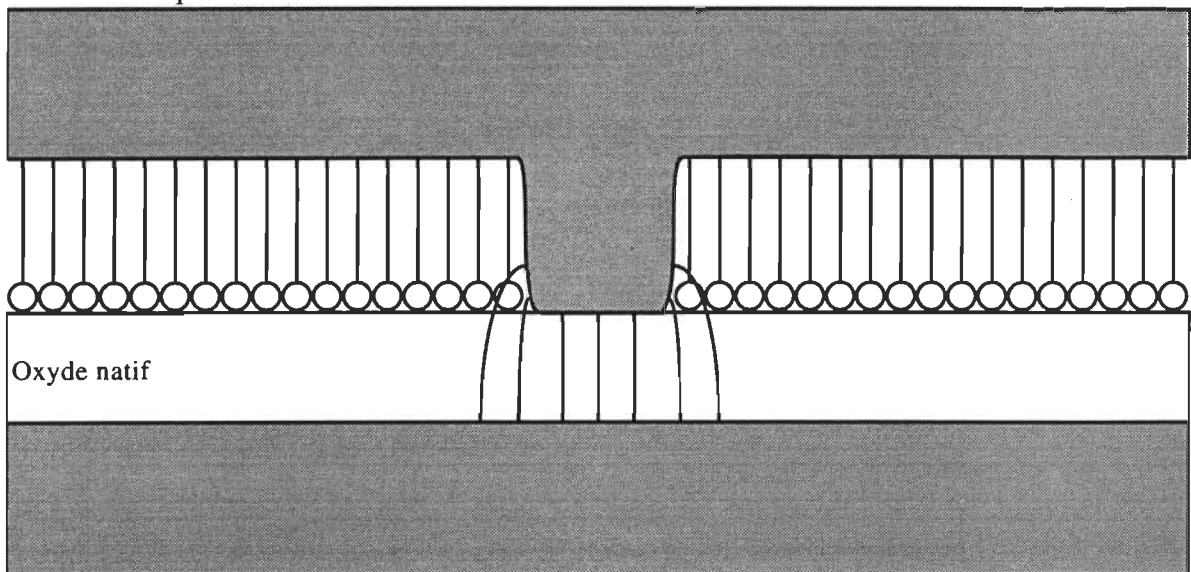
Il est important de souligner que, pour une même valeur de n , les jonctions du groupe I ont toujours une résistivité spécifique plusieurs fois plus grande que celle du groupe II. Ainsi, à propos de C_{11} et C_{12} , le rapport des résistivités spécifiques est au moins 1 000. Pour les échantillons C_{18} ce rapport est environ 50, tandis que pour C_{24} il est près de 500.

L'ensemble des constatations exposées jusqu'ici nous incite à rationaliser nos résultats expérimentaux dans le cadre des deux hypothèses suivantes.

- 1 *Les jonctions du groupe I se distinguent par une couche monomoléculaire intacte; c'est-à-dire sans pores.*

De manière complémentaire, on peut dire que les jonctions du groupe II possèdent une couche monomoléculaire incorporant des défauts de structure, comblés par le métal de l'électrode complémentaire: les pores ou chemins conducteurs. La figure 4.20 modélise une telle situation.

Électrode complémentaire



Électrode de base

Figure 4.20 *Modèle de pore et chemin conducteur*

- 2 *Dans les couches monomoléculaires d'acide gras adsorbées sur Al/AlO_x , les mécanismes de conduction de volume ne sont pas dominés par l'effet tunnel électronique.*

Depuis le début de l'intérêt de la science envers les couches organiques monomoléculaires, l'idée des chemins conducteurs fait partie du discours scientifique. Même si initialement on réalise des couches monomoléculaires sans pores, durant la fabrication des jonctions, ou même durant la phase de caractérisation, plusieurs mécanismes de formations de défauts de structure peuvent être invoqués. Partant, on peut penser aux facteurs suivants.

1 *Transferts moléculaires*

Cette situation est unique aux films de type LB. *A priori*, rien ne garantit que lors du transfert LB les couches monomoléculaires conserveront leur état d'organisation. Par exemple, la tendance naturelle à l'inclinaison des acides gras peut être une source de défauts de structure et ainsi créer des domaines de diverses orientations. Plusieurs paramètres influencent la "qualité" du transfert, et du même coup, la densité et la taille des défauts structuraux. Les paramètres dominants sont

- A *Nature des molécules d'intérêt*
- B *Nature du substrat (rugosité et effets d'épitaxie)*
- C *Vitesse de transfert*
- D *Température*
- E *Force ionique et pH de la sous-phase*

Certes, en fonction de la nature du substrat, il est possible qu'après transfert l'état d'organisation de la monocouche soit plus compact que sur la sous-phase, donc moins sujette aux défauts de structure.

2 *Mobilité de surface*

À la surface de l'électrode de base, les molécules peuvent migrer et ainsi laisser des sites vacants. Plus la température du substrat est élevée plus grande est la mobilité. Éventuellement, ce processus peut se poursuivre même une fois l'électrode complémentaire déposée.

3 *Désorption sous vide*

La pression atmosphérique aide à maintenir les molécules en place. C'est bien connu, plus la pression est basse, plus les molécules quittent les interfaces facilement. Ceci est analogue à l'abaissement du point de fusion en fonction de l'abaissement de pression.

4 *Vaporisation thermique*

Cette dernière comporte deux aspects.

- A *Énergie thermique*

Essentiellement, il s'agit de la radiation IR émise par le creuset qui peut chauffer le substrat et accroître l'agitation thermique.

- B *Bombardement atomique*

De manière analogue à ce que peut produire une météorite, un bombardement trop énergétique peut engendrer des défauts de structure par déplacements moléculaires.

5 Transition de phases

Lorsqu'on abaisse la température des couches monomoléculaires, une contraction de celle-ci peut survenir. À l'approche des températures cryogéniques, cette contraction peut être telle que naturellement des fractures sont susceptibles de se révéler pour éventuellement s'emplier du métal de l'électrode complémentaire. Même en absence de pores initiaux, les fissures agiront comme tel.

Heureusement, en présence d'oxyde natif, on a souvent affaire à la chimisorption. Les molécules sont fermement ancrées au substrat. L'énergie de liaison est supérieure à 50 kJ/mole²⁴. À cause du groupement acide (COOH → COO⁻), les acides gras se fixent sur l'oxyde d'aluminium plutôt fortement. En présence d'électrodes non oxydées, c'est plutôt la physisorption qui est à l'oeuvre. Malheureusement, l'énergie de liaison est inférieure à 25 kJ/mole²⁵.

Néanmoins, à propos des acides gras, on ne doit pas oublier la cohésion moléculaire prodiguée par les groupes CH₂. L'énergie de liaison se situe entre 2 et 3,5 kJ/mole^{26,27} par paire CH₂ ... CH₂. C'est une quantité non négligeable. Cette cohésion interne, typiques aux couches monomoléculaires, permet d'expliquer pourquoi la proportion de jonction appartenant au groupe I s'accroît lorsque *n* augmente (figure 4.19). Plus la cohésion est grande, plus la désorption est entravée et plus grande est la probabilité de réaliser des couches monomoléculaires intègres.

4.2.1.1.4 Chemins conducteurs

Les postulats de la section précédente permettent de rationaliser la dichotomie des valeurs mesurées pour le facteur de qualité. De plus, à partir du modèle standard, il est simple de donner un appui théorique plus poussé à ces postulats.

En vertu de ces derniers, lorsqu'on a affaire à un film monomoléculaire intact (sans pore ou du groupe I), le facteur de qualité est nul. *A contrario*, une fois remplis de métal, les pores constituent des chemins conducteurs à travers le film organique. Vis-à-vis les pores, les électrodes ne sont séparées que par la couche d'oxyde. Par rapport à la couche intacte, la séparation interélectrode "fait un saut" correspondant à l'épaisseur du film monomoléculaire. Du point de vue de l'effet tunnel, ces pores représentent une importante variation de la séparation interélectrode.

À cause de la forte dépendance de l'effet tunnel à l'égard de la séparation interélectrode, il est nettement plus probable que les électrons subissent l'effet tunnel vis-à-vis les pores que partout ailleurs. Le courant est ainsi drainé par les pores. Parce que la conductivité d'une couche d'oxyde d'aluminium natif est largement dominée par l'effet tunnel, la conductivité *effective* de la jonction fait de même.

Comme la séparation interélectrode, en présence de pores, le facteur de qualité subit un saut vers une valeur relativement élevée; c'est la dichotomie décrite ci-dessus.

Pour les jonctions du groupe II, tous les signes distinctifs de la conduction par effet tunnel sont observés. *Si on ne prend pas soin de s'assurer de l'intégralité des couches monomoléculaires produites, à tort, ces signes peuvent être attribuées à l'effet tunnel à travers la bicouche AlO_x/C_n , donc, à travers le film organique.* Jusqu'ici, rien ne prouve que l'effet tunnel puisse bel et bien avoir lieu à travers la couche monomoléculaire. Au prochain chapitre, nous discutons les observations et mesures faites par d'autres équipes de chercheurs à propos de la décroissance exponentielle de la conductivité en fonction de la longueur de chaîne. Cette décroissance est probablement trop souvent invoquée en tant que preuve de l'effet tunnel au sein des jonctions MIM.

Assurément, en première approximation, le facteur de qualité de jonctions à monocouche poreuse ne dépend que de l'épaisseur de la couche d'oxyde. En accord avec nos résultats expérimentaux, avec un film d'oxyde pratiquement constant d'une jonction à l'autre, le facteur de qualité est relativement indépendant de n .

En corollaire, en présence de mécanismes de conduction de volume à haute résistivité, la conductivité des jonctions à monocouche poreuse, ou du groupe II, peut devenir largement supérieure à celle des jonctions à monocouche intacte. C'est justement ce que nous observons. La densité de pores et leur taille déterminent l'importance de cet accroissement.

En un certain sens, le facteur de qualité agit en tant que paramètre d'intégralité des films organiques monomoléculaires. Il apparaît souhaitable de développer formellement ces idées.

Reprenant le modèle de la figure 4.20, deux mécanismes de conduction électronique sont en compétition.

- 1 *Conduction par effet tunnel vis-à-vis les pores ou chemins conducteurs*
- 2 *Conduction de volume par traversée en série de la couche d'oxyde et de la monocouche partout ailleurs*

En dehors des pores, on néglige la conduction par effet tunnel pour ne considérer que la conduction volumique. *Idem* pour la conduction de volume vis-à-vis les chemins conducteurs; on n'y considère que la conduction par effet tunnel. Les deux mécanismes forment deux voies de conduction qui cohabitent de manière exclusive, voir "ségrégrative"; elles ne se superposent pas. À chaque voie correspond une conductivité; l'effet tunnel électronique vis-à-vis les chemins conducteurs et la conductivité de volume de la bicouche AlO_x/C_n ailleurs.

Parce que la mesure du facteur de qualité se fait lorsque l'électrode complémentaire est à l'état supraconducteur, la résistivité métallique associée aux chemins conducteurs est

nulle. À propos du plomb, même pour des filaments métalliques de quelques ångströms de diamètre, à 4,2 K, l'état supraconducteur persiste^{28,29}.

La conductance dynamique, la résistance dynamique, ainsi que la capacitance résultent d'une combinaison parallèle des voies de conduction. Ainsi, d'un point de vue formel

$$g_J = g_t + g_v \quad 4.17$$

$$r_J = \left[\frac{1}{r_t} + \frac{1}{r_v} \right]^{-1} \quad 4.18$$

$$C_J = C_t + C_v \quad 4.19$$

À propos de l'effet tunnel, nous utilisons l'équation 2.59.

$$\sigma_t = \left[\frac{q}{h} \right]^2 \sqrt{2mU_o} e^{-2s_o \sqrt{2mU_o}/\hbar} \equiv \kappa_t e^{-s_o/\delta_t} \quad 2.59$$

À propos de la conductivité de volume, si les matériaux formant la bicouche ont une conductivité différente, ils présentent une conductivité effective ou apparente donnée par

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma_o \sigma_f (s_o + s_f)}{\sigma_f s_o + \sigma_o s_f} \quad 4.20$$

Avec ces expressions, les grandeurs électriques peuvent s'exprimer en fonction des paramètres intrinsèques à la jonction. Avec A_t le total de l'aire de la jonction couverte par les chemins conducteurs, nous pouvons écrire.

$$g_t = \sigma_t \frac{A_t}{s_o} \quad \text{et} \quad g_v = \sigma_{eff} \frac{A_J - A_t}{s_o + s_f} \quad 4.21$$

$$r_t = \frac{1}{\sigma_t} \frac{s_o}{A_t} \quad \text{et} \quad r_v = \frac{1}{\sigma_{eff}} \frac{s_o + s_f}{A_J - A_t} \quad 4.22$$

$$C_t = \epsilon_{\rho o} \epsilon_v \frac{A_t}{s_o} \quad \text{et} \quad C_v = \left[\frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_o} \right]^{-1} \quad 4.23$$

où

$$C_f = \varepsilon_{\rho f} \varepsilon_v \frac{A_J - A_t}{s_f} \quad \text{et} \quad C_o = \varepsilon_{\rho o} \varepsilon_v \frac{A_J - A_t}{s_o} \quad 4.24$$

La suite du développement est simple si nous définissons F comme étant la fraction de l'aire de la jonction couverte par les chemins conducteurs. Nous nommons ce paramètre «fraction trouée».

$$F \equiv \frac{A_t}{A_J} \quad 4.25$$

À raison de $20 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, une couche monomoléculaire comporte $5 \times 10^{12} \text{ molécules/mm}^2$. En supposant une aire de 1 mm^2 , le retrait d'une molécule représente une fraction trouée de 2×10^{-13} . Sur $0,1 \text{ mm}^2$, cette fraction passe à 2×10^{-12} .

À partir des équations 4.21, et considérant la définition de la fraction trouée, le rapport des conductivités concernées s'écrit

$$\rho \equiv \frac{g_t}{g_v} = \frac{F}{1-F} \left[1 + \frac{s_f}{s_o} \right] \frac{\sigma_t}{\sigma_{eff}} \quad 4.26$$

ou encore

$$\rho = \frac{F}{1-F} \left[1 + \frac{s_f}{s_o} \right] \frac{\sigma_f s_o + \sigma_o s_f}{s_o + s_f} \frac{\sigma_t}{\sigma_o \sigma_f} \quad 4.27$$

Soulignons que ces expressions sont indépendantes du choix d'unités. Finalement, à partir de la définition du facteur de qualité (équation 3.26), on trouve

$$Q = \frac{\rho}{1+\rho} \quad 4.28$$

C'est-à-dire

$$Q = \frac{\frac{F}{1-F} \left[1 + \frac{s_f}{s_o} \right] \frac{\sigma_t}{\sigma_{eff}}}{1 + \frac{F}{1-F} \left[1 + \frac{s_f}{s_o} \right] \frac{\sigma_t}{\sigma_{eff}}} \quad 4.29$$

Ici aussi, cette expression est indépendante du choix d'unités. Contrairement à nos données expérimentales, la valeur calculée de 4.29 est *normalisée*. Dans la mesure où les conductivités sont indépendantes de la tension, le facteur de qualité l'est aussi. Tel est le cas du modèle standard.

La figure 4.21 montre l'évolution du facteur de qualité prévu par l'équation 4.29 en fonction de la fraction trouée d'une situation type. Il s'agit de la modélisation d'une jonction Al/AIO_x/C₁₈/Pb, où $A_J = 0,1 \text{ mm}^2$, $s_o = 25,0 \text{ \AA}$, $U_o = 0,5 \text{ eV}$. De surcroît, on assume que la conductivité de volume des acides gras est, comme l'oxyde d'aluminium, celle des meilleurs isolants $\sigma_{eff} = 1 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$.

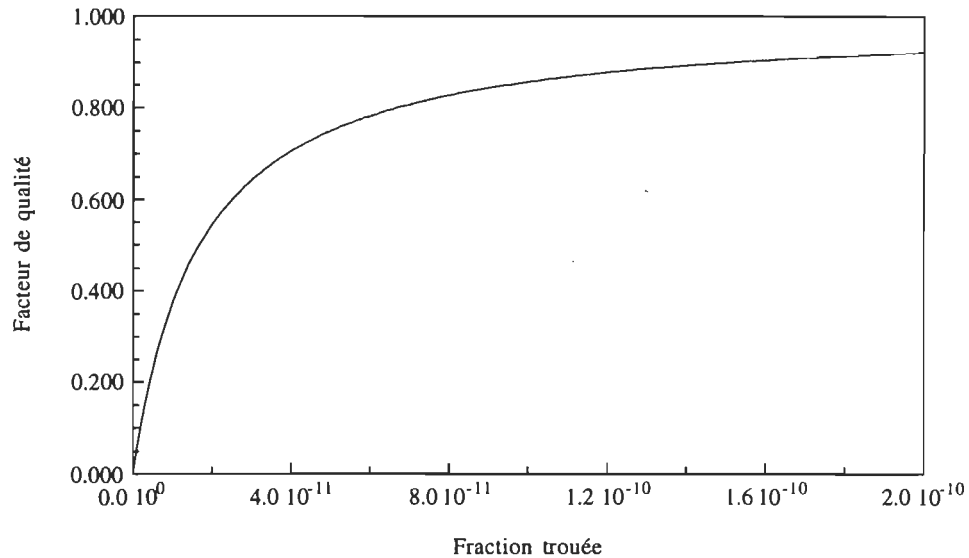


Figure 4.21 Facteur de qualité en fonction de la fraction trouée (l'abscisse représente le "retrait" croissant de 0 à 10 molécules)

Sur cette figure, chaque trait correspond à une molécule. En passant de 0 à environ 0,7 par le simple retrait de *deux* molécules, cette courbe illustre bien la rapidité avec laquelle le facteur de qualité varie *dans la gamme des valeurs intermédiaires*. Sur une surface de $0,1 \text{ mm}^2$, il faudrait qu'une et une seule molécule soit manquante pour que cette situation produise un facteur de qualité intermédiaire. Cette rapide variation du facteur de qualité dans la gamme intermédiaire du facteur de qualité explique peut être pourquoi nous n'avons obtenu que très exceptionnellement des jonctions avec un facteur de qualité intermédiaire: les «jonctions singulières» de la section 4.2.1.1.2.

À cause de la tension électrique continue observée sur trois des quatre jonctions singulières, nous ne sommes pas assurés de l'origine physique du facteur de qualité intermédiaire de ces trois jonctions. Peut-être s'agit-il d'un artefact de mesure.

Cette fois, en considérant le cas d'une jonction Al/AIO_x/C₁₈/Pb de $0,1 \text{ mm}^2$, tout en endossant $\sigma_{eff} = 1 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$, $s_o = 15 \text{ \AA}$ et $U_o = 1,0 \text{ eV}$, théoriquement, le retrait *d'une seule* molécule entraîne un facteur de qualité (normalisé) de 0,973. De la même manière, avec $s_o = 10 \text{ \AA}$ et $U_o = 1,5 \text{ eV}$, alors $Q = 0,999$. Finalement, si $s_o = 20 \text{ \AA}$ et $U_o = 0,5 \text{ eV}$, $Q = 0,981$. Assurément, plus le nombre de molécules manquantes est important, plus le

facteur de qualité s'approche de l'unité. Dans les circonstances exposées ici, il apparaît *impossible* d'obtenir un facteur de qualité intermédiaire.

Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent une compilation de situations types à propos de l'acide octadécanoïque: C_{18} . Nous avons déterminé la fraction trouée requise, c'est-à-dire le nombre de molécules manquantes, à l'obtention d'un facteur de qualité normalisé voisin de 0,8. Les cases grisées correspondent aux situations où moins d'une molécule doit manquer pour produire un facteur de qualité voisin de 0,8.

Tableau 4.1 *Fraction trouée requise (nombre de molécules manquantes) d'une jonction $Al/AlO_x/C_{18}/Pb$ de 1 mm^2 pour l'obtention d'un facteur de qualité normalisé voisin de 0,8*

$(A_J = 1 \text{ mm}^2)$	U_o (eV)		
	0,5	1,0	1,5
s_o (Å)			
10	$F = 8 \times 10^{-16}$ (0,004 molécule)	$F = 1 \times 10^{-14}$ (0,05 molécule)	$F = 1 \times 10^{-13}$ (0,5 molécule)
15	$F = 4 \times 10^{-14}$ (0,2 molécule)	$F = 2 \times 10^{-12}$ (10 molécules)	$F = 5 \times 10^{-11}$ (300 molécules)
20	$F = 1 \times 10^{-12}$ (5 molécules)	$F = 4 \times 10^{-10}$ (2 000 molécules)	$F = 4 \times 10^{-8}$ (200 000 molécules)
25	$F = 6 \times 10^{-11}$ (300 molécules)	$F = 8 \times 10^{-8}$ (400 000 molécules)	$F = 2 \times 10^{-5}$ (1×10^8 molécules)

Tableau 4.2 *Fraction trouée requise (nombre de molécules manquantes) d'une jonction $Al/AlO_x/C_{18}/Pb$ de $0,1 \text{ mm}^2$ pour l'obtention d'un facteur de qualité normalisé voisin de 0,8*

$(A_J = 0,1 \text{ mm}^2)$	U_o (eV)		
	0,5	1,0	1,5
s_o (Å)			
10	$F = 8 \times 10^{-16}$ (0,00004 molécule)	$F = 1 \times 10^{-14}$ (0,0005 molécule)	$F = 1 \times 10^{-13}$ (0,005 molécule)
15	$F = 4 \times 10^{-14}$ (0,002 molécule)	$F = 2 \times 10^{-12}$ (0,1 molécule)	$F = 5 \times 10^{-11}$ (3 molécules)
20	$F = 1 \times 10^{-12}$ (0,05 molécule)	$F = 4 \times 10^{-10}$ (20 molécules)	$F = 4 \times 10^{-8}$ (2 000 molécules)
25	$F = 6 \times 10^{-11}$ (3 molécules)	$F = 8 \times 10^{-8}$ (4 000 molécules)	$F = 2 \times 10^{-5}$ (1 000 000 molécules)

À chaque situation, pour produire un facteur de qualité intermédiaire, il faut "retirer juste ce qu'il faut" de molécules. La marge de manoeuvre est relativement étroite. Bref, il semble plutôt improbable d'obtenir un facteur de qualité intermédiaire. Ceci peut expliquer pourquoi nous n'avons jamais rencontré de jonctions avec un facteur de qualité entre 0,1 et 0,4 (valeurs non normalisées). *D'un point de vue théorique, nous retrouvons la dichotomie du facteur de qualité observée expérimentalement.*

En conclusion, le facteur de qualité est très sensible à la présence de chemins conducteurs dans les couches monomoléculaires. C'est pourquoi, il est révélateur de l'intégrité des couches organiques monomoléculaires.

4.2.1.1.5 Épaisseur limite

À partir d'un graphique de Q versus s_o , il est possible de déterminer l'épaisseur d'oxyde d'aluminium limite à partir de laquelle l'effet tunnel se manifeste toujours. Par extrapolation, on cherche l'abscisse à l'origine où le facteur de qualité devient nul. C'est ce que montre la figure 4.22.

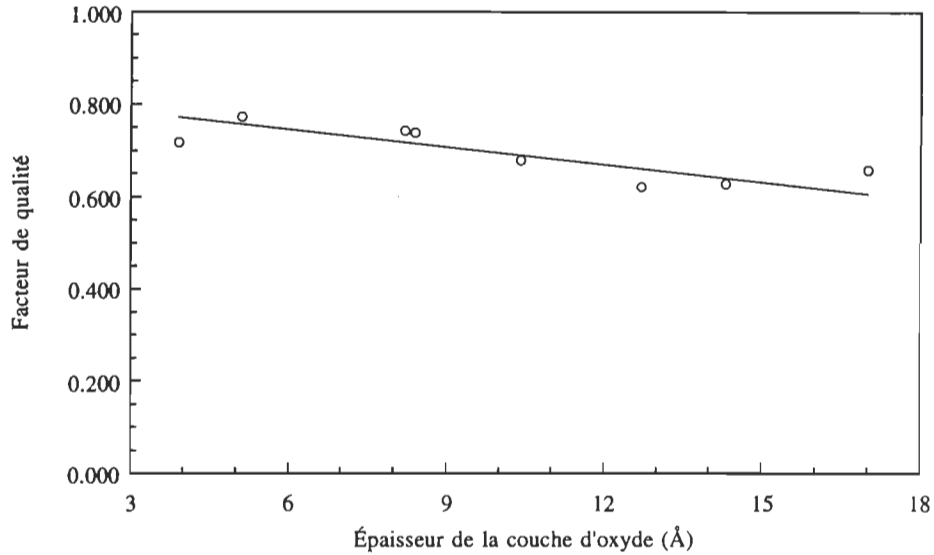


Figure 4.22 Évolution du facteur de qualité en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde

À propos de cette évaluation, à cause de la cohésion au sein des couches monomoléculaires qui grandit avec la longueur de chaîne, les données les plus fiables en notre possession sont celles concernant C_{24} . En particulier, c'est avec ces données que l'incertitude sur l'épaisseur de la couche d'oxyde est la plus petite.

Un ajustement paramétrique linéaire de Q versus s_o donne

$$Q = 0,796 - 1,009 \cdot 10^{-2} s_o \quad |r| = 0,803 \quad 4.30$$

Un ajustement analogue pour s_o versus Q permet d'obtenir l'équation médiane.

$$Q = 0,821 - 1,257 \cdot 10^{-2} s_o \quad 4.31$$

Par extrapolation, c'est de cette équation qu'on détermine la valeur la plus probable pour la séparation interélectrode limite. Elle vaut 66 Å. Le coefficient de corrélation permet d'évaluer l'incertitude sur cette valeur à ± 12 Å.

Ouvrons une parenthèse. En supposant valide le modèle de la barrière rectangulaire effective, à partir de l'équation exprimant la conductivité en fonction de la séparation interélectrode (figure 2.12), en invoquant la conductivité des meilleurs isolants, on peut estimer la hauteur de la barrière d'oxyde d'une jonction Al/AlO_x/Pb à

$$U_{eff} = 0,5 \pm \begin{cases} 0,3 (+) \\ 0,1 (-) \end{cases} \text{ eV} \quad 4.32$$

Cette valeur peut paraître quelque peu faible. Cependant, pour cette valeur, la littérature montre de larges variations³⁰. De plus, la méthode de préparation semble jouer un rôle important. Toutefois, la valeur que nous rapportons est en très bon accord avec certains résultats déjà rapportés³¹⁻³³.

De surcroît, dans le contexte de la barrière rectangulaire, l'influence des forces d'images n'est pas prise en compte. Le modèle de la barrière effective conduit à une sous-évaluation de la hauteur de barrière maximale. Cette sous-évaluation est d'autant plus forte que la barrière est mince. Soulignons-le, il s'agit ici de la valeur *effective*. Nous le reconnaissons, la méthode actuelle n'est pas la plus sûre pour la recherche de U_m .

4.2.1.1.6 Hauteur de barrière

Compte tenu de la valeur trouvée pour la séparation interélectrode limite, 66 Å, l'obtention de facteurs de qualité nuls à partir de $n = 11$ apparaît maintenant paradoxale. En effet, à propos des jonctions C₁₁ et C₁₂ du groupe I, la séparation interélectrode est inférieure à cette limite: 40 Å seulement.

Pour expliquer ce paradoxe, on doit supposer que le film organique monomoléculaire représente une barrière de potentiel effective plus haute que celle associée à la couche d'oxyde. Dans le contexte des barrières rectangulaires, il est possible d'évaluer sa hauteur effective. Compte tenu de l'incertitude expérimentale, l'emploi de modèles sophistiqués n'est pas justifié. De plus, à cause des relations linéaires inhérentes au modèle standard, il est formellement avantageux de procéder ainsi. Cette approche est d'autant plus appropriée que l'Al, à 4,28 eV, et le Pb, à 4,25 eV sont des énergies d'extraction (travail d'extraction) très similaires³⁴.

Afin d'estimer la hauteur de barrière requise pour la monocouche d'acide gras, nous proposons l'algorithme suivant. Son principe est illustré par la figure 4.23.

Dans un premier temps, après avoir déterminé l'épaisseur d'oxyde natif, par mesure de capacitance et connaissant l'épaisseur du film organique monomoléculaire, la hauteur de barrière du film organique est "ajustée" jusqu'à ce qu'au point $s_o + s_f$, on retrouve la conductivité limite de l'oxyde natif. A partir des équations du modèle standard, en particulier l'équation 2.62, il est simple de montrer qu'en termes mathématiques la condition à satisfaire est

$$\sqrt{U_o} s_o + \sqrt{U_f} s_f = \sqrt{U_o} s_l \quad 4.33$$

Ainsi

$$s_f = \sqrt{\frac{U_o}{U_f}} (s_l - s_o) \quad 4.34$$

ou encore

$$U_f = \left[\frac{s_l - s_o}{s_f} \right]^2 U_o \quad 4.35$$

Ces équations sont valides quelles que soient les unités employées. L'équation 4.34 est utilisée si la hauteur de barrière du film organique est connue mais son épaisseur indéterminée et *vice versa* pour l'équation 4.35. Tel est notre cas.

À propos de s_o , les données expérimentales les plus fiables concernent C_{24} . Ainsi, $s_l = 66 \pm 12 \text{ \AA}$, $s_o = 19,3 \pm 9,9 \text{ \AA}$ et U_o est donné par l'équation 4.32. Les incertitudes sont grandes et l'évaluation de U_f est quelque peu périlleuse. Néanmoins, on détermine 27 valeurs pour U_f . La valeur moyenne est $1,27 \pm 0,79 \text{ eV}$.

En imaginant une situation où il n'y a pas de couche d'oxyde à traverser, à partir de 4.34, il est possible d'estimer l'épaisseur maximale d'une seule couche d'acide gras pouvant être traversée par effet tunnel électronique. Avec $U_f = 1,27 \text{ eV}$, on trouve $49,6 \pm 19,4 \text{ \AA}$, ce qui, selon l'équation 3.6, correspond à $n = 38 \pm 16$.

4.2.1.1.7 Inhibition

Ne considérant que le groupe II, les données révèlent un accroissement du facteur de qualité en fonction de la longueur de chaîne des acides gras adsorbés. Ce comportement est à l'opposé de nos attentes initiales.

Pour $6 \leq n \leq 10$, la moyenne du facteur de qualité est $0,600 \pm 0,021$. Pour $n = 11$, cette valeur s'accroît à $0,609 \pm 0,077$, tandis que pour $n = 12$, la moyenne est $0,642 \pm 0,043$. Finalement, cette valeur s'élève à $0,664 \pm 0,058$ pour C_{18} et jusqu'à $0,695 \pm 0,057$ pour C_{24} . La figure 4.24 illustre cette tendance.

La corrélation est linéaire et représentée par

$$Q = 0,551 + 6,064 \cdot 10^{-3} n \quad |r| = 0,998 \quad 4.36$$

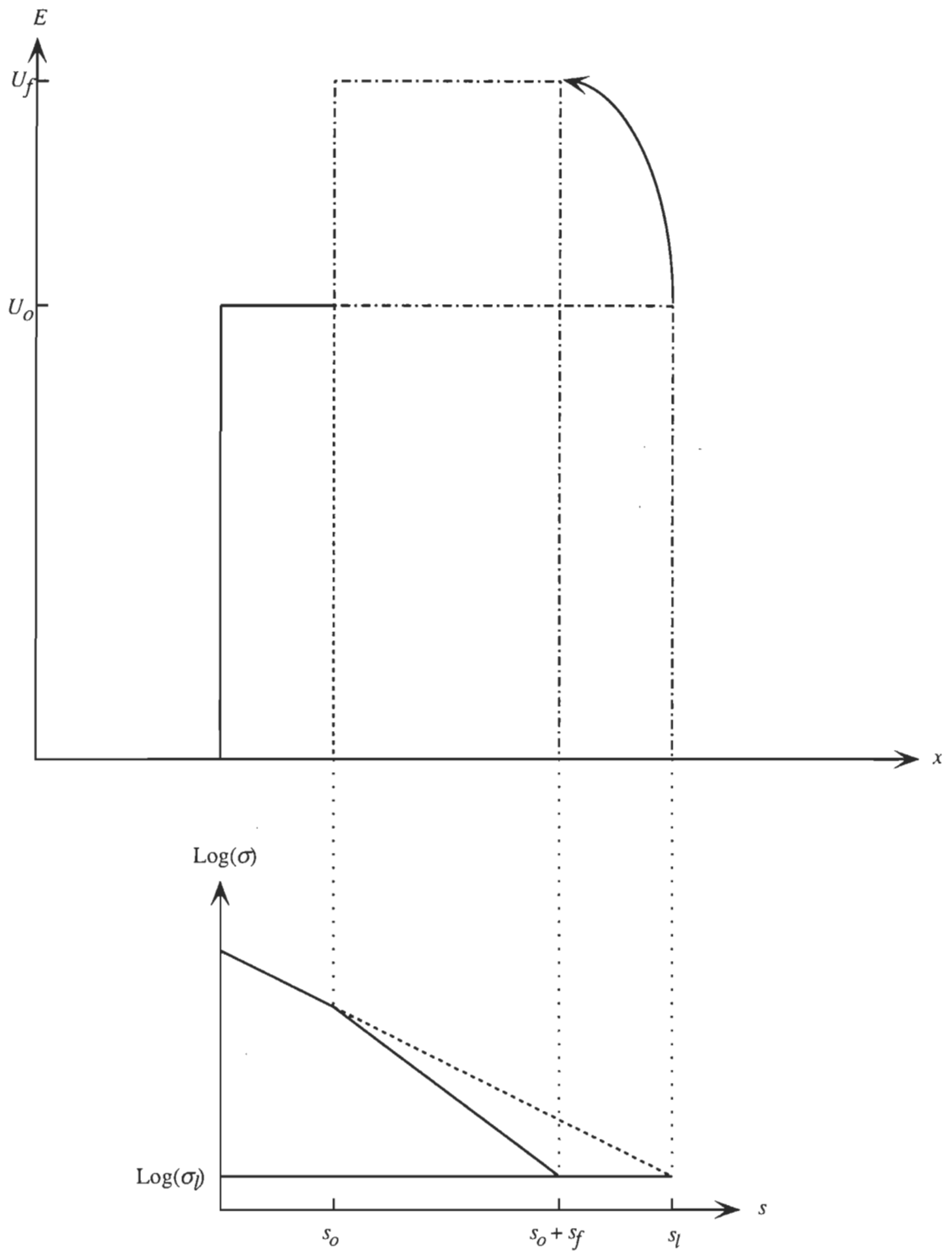


Figure 4.23 *Algorithme utilisé pour évaluer la hauteur de barrière effective associée aux films organiques monomoléculaires*

Cet accroissement du facteur de qualité corrobore l'observation présentée antérieurement (section 4.1.4.1.) à propos de "l'amincissement" de la couche d'oxyde en fonction de la longueur de chaîne des acides gras spontanément adsorbés.

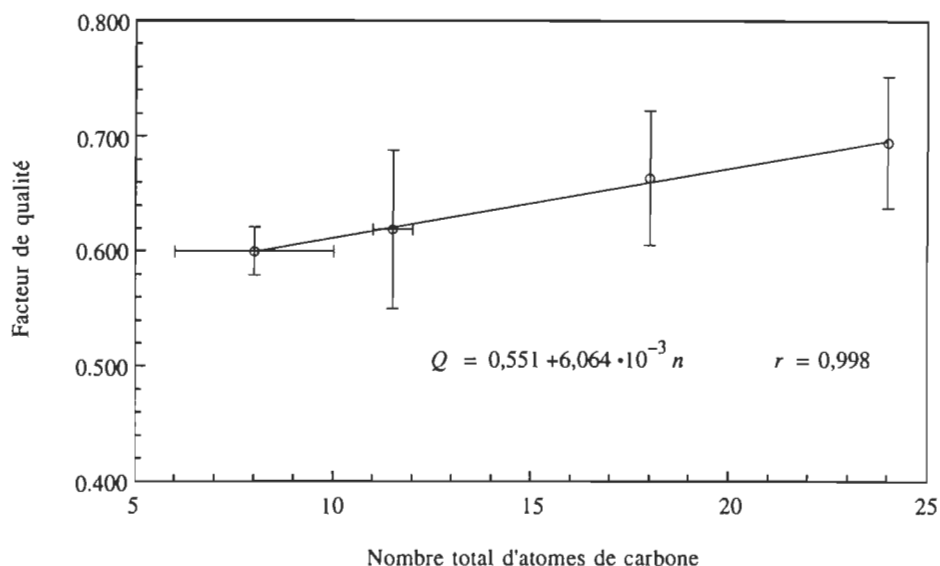


Figure 4.24 "Évolution" du facteur de qualité en fonction de n

4.2.1.2 Conductivité

Une indication supplémentaire que l'effet tunnel électronique ne domine pas la conduction électronique chez les jonctions du groupe I est présentée à la figure 4.25.

Il est clair qu'aucune corrélation ne se manifeste entre la conductivité et la séparation interélectrode. La conductivité moyenne est $(6.4 \pm 12.3) \times 10^{-12}$ S/cm tandis que la valeur médiane est 4.2×10^{-13} S/cm. Si l'effet tunnel électronique était réellement le mécanisme de conduction dominant, même si le modèle standard n'est pas applicable, on devrait observer une décroissance exponentielle de la conductivité. Avec un coefficient de corrélation médiocre, une telle relation s'ajuste très mal à nos données expérimentales.

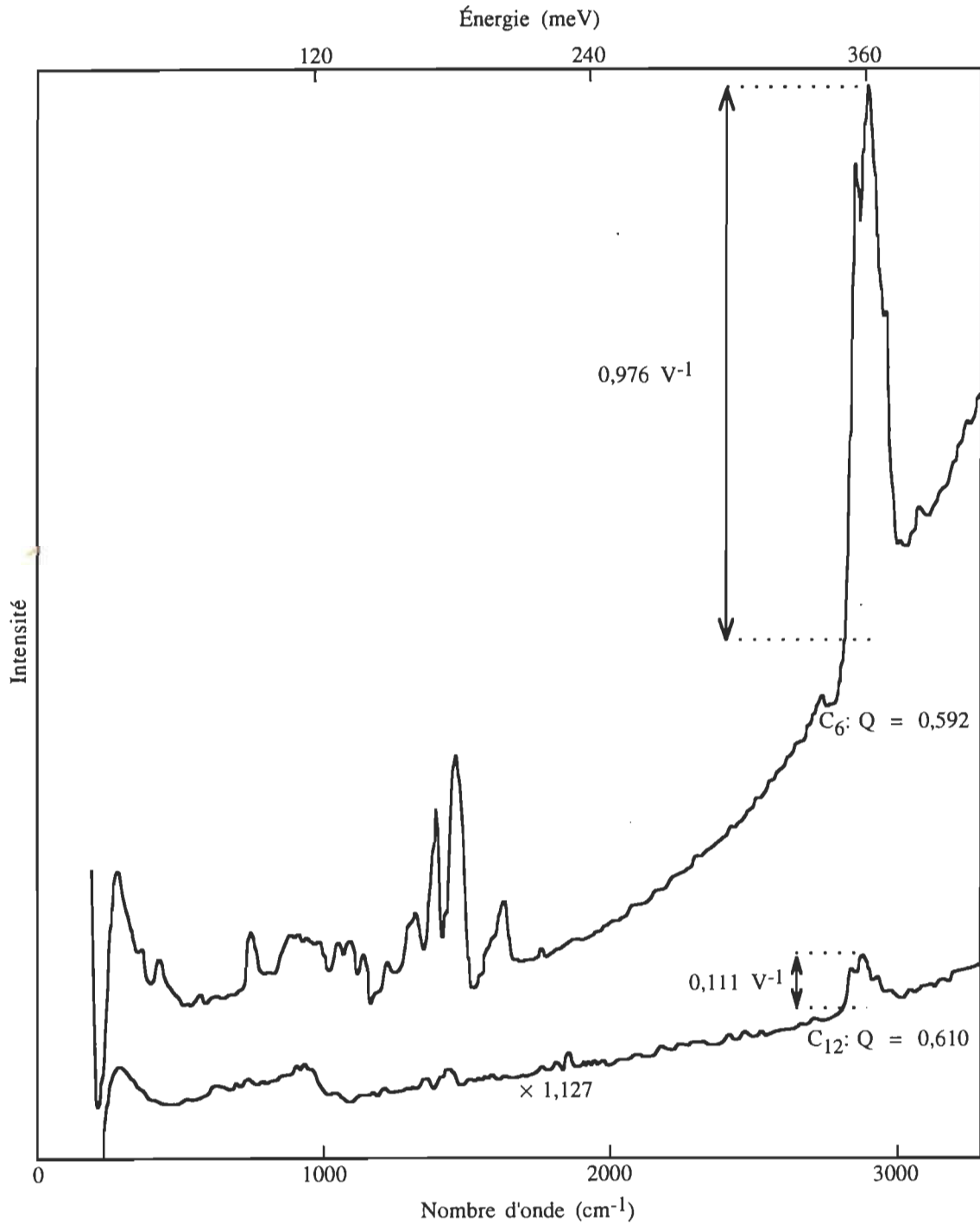
$$\sigma = 5,27 \cdot 10^{-12} e^{-0,04s} \quad |r| = 0,193 \quad 4.37$$

Au surplus, la distance caractéristique (l'inverse de 0,04) est trop grande. Elle n'est pas caractéristique de l'effet tunnel électronique. On s'attend à une valeur voisine de 1 Å.

Dans le contexte qui nous concerne, lorsque les mécanismes de conduction de volume dominant la conduction, la conductivité est indépendante de la séparation interélectrode. C'est bien ce que nous observons. Des variations dans l'état physico-chimique des

cides gras est d'autant plus grande que la chaîne aliphatique est importante. Pour les molécules à chaîne courte, l'interaction moléculaire est faible et le désordre thermique peut conduire à un film formé de molécules orientées plus ou moins au hasard. *A contrario*, lorsque n est grand, l'attraction chaîne ... chaîne peut vaincre l'agitation thermique de telle sorte que les molécules demeurent hautement orientées.

Comme l'illustrent les figures 4.27 et 4.28, nous croyons que les acides gras à chaîne courte produisent des pores irréguliers, vaguement en forme de «V», tandis que les chaînes longues produisent des pores à «fond plat».



Paramètres: Courbe $d^2I_V/dV_{cc}^2-V_{cc}$, $R_J = 116 \Omega$ pour C_6 , $R_J = 400 \Omega$ pour C_{12} , $V_{mod} = 1 \text{ mV}$, $\tau = 1 \text{ s}$, $t \approx 1/2 \text{ h}$.

Figure 4.26 Comparaison des spectres de C_6 et C_{12}

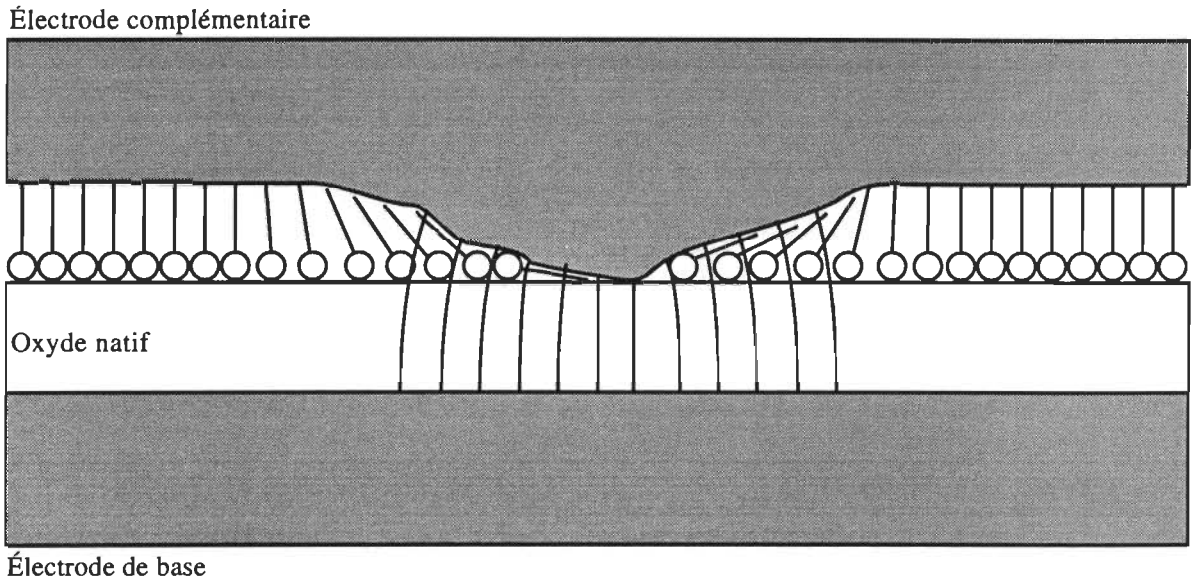


Figure 4.27 Profil des pores de films monomoléculaires d'acides gras à chaîne courte

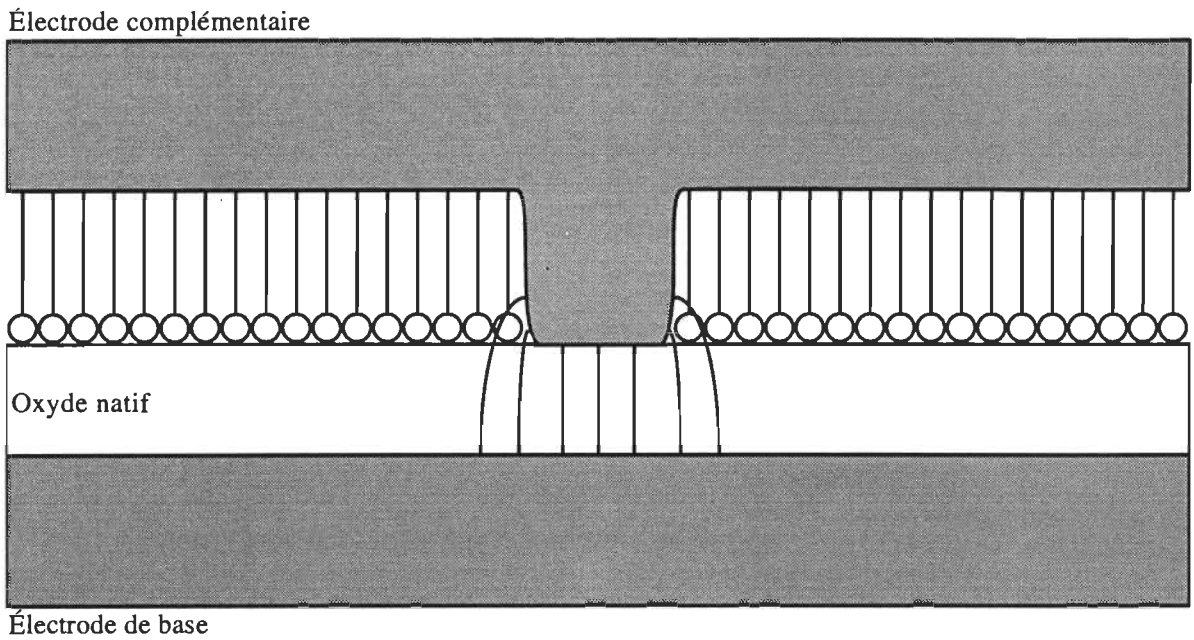


Figure 4.28 Profil des pores de films monomoléculaires d'acides gras à chaîne longue

L'électrode complémentaire étant en contact avec la couche d'oxyde, dans les deux cas, les deux types de jonction sont caractérisés par un facteur de qualité voisin de 0,6 (groupe II).

En périphérie des pores à «fond plat», la séparation interélectrode varie de manière abrupte. Les électrons y suivent une trajectoire courbe et s'enfoncent peu dans le film organique. Les molécules sont alors difficilement excitable et le spectre est moins intense. À l'inverse, les pores en «V» autorisent l'excitation d'un plus grand nombre de molécules. Les spectres de jonctions à pores en «V» sont plus intenses.

4.3 INVESTIGATIONS SPECTROSCOPIQUES

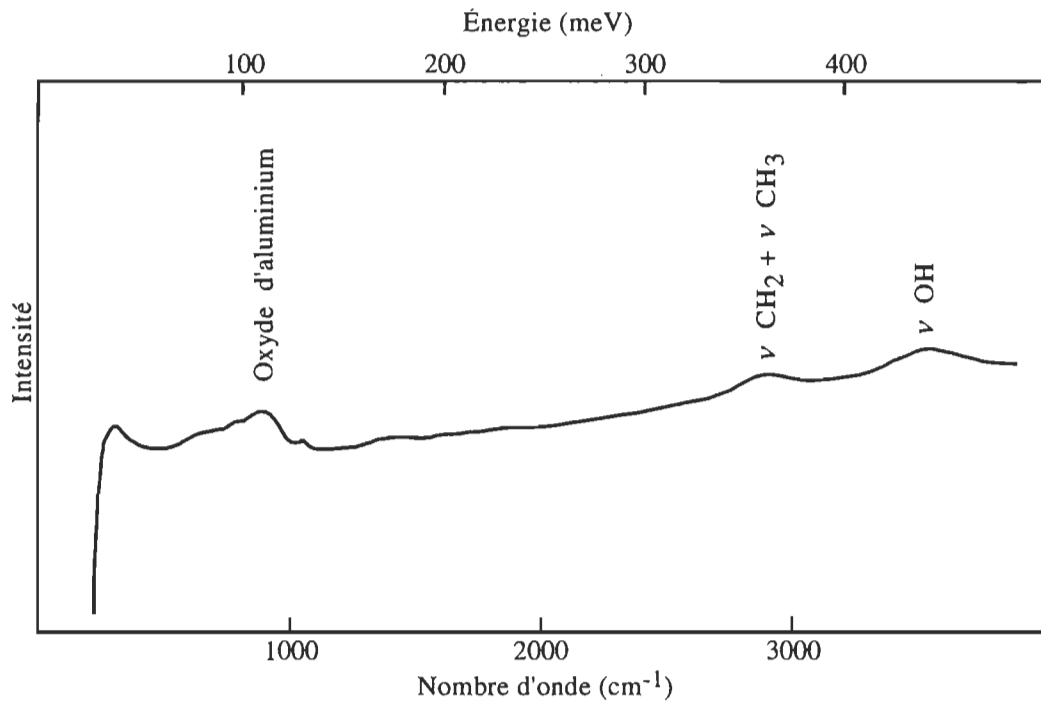
À cause de l'évolution qu'a subie ce travail de thèse, les investigations spectroscopiques de cette section doivent être considérées complémentaires aux autres présentées dans ce chapitre.

À l'exception de l'acide benzoïque, déjà présenté, nous présentons ici les spectres de bonne qualité obtenus au cours du présent travail. Notre intention est de laisser aux futurs chercheurs qui s'intéresseront à la SETI des spectres qu'on ne trouve pas dans la littérature (Ce n'est pas vrai pour l'acide benzoïque et quelques acides gras).

Finalement, même si elles sont de faible intensité, les bandes dont la position est précisée sont systématiquement observées.

4.3.1 Jonctions vierge et contaminée

Le spectre de la figure 4.29 est celui de d'une jonction Al/AlO_x/Pb vierge. La couche d'oxyde est réalisée par plasma d'oxygène.



Paramètres: Courbe $d^2V_f/dI_{CC}^2 - V_{CC}$, R_j : ND, $V_{mod} = 1$ mV, τ : ND, $t \approx 1/2$ h.

Figure 4.29 Spectre d'une jonction vierge

Le spectre de la figure 4.30 est celui de d'une jonction Al/AlO_x/Pb contaminée. La contamination est introduite par exposition de l'électrode de base à l'air libre pendant quelques heures.

Comme le montrent les deux dernières figures, et c'est un fait courant en SETI, il est très difficile de s'affranchir complètement des traces d'eau et des contaminations organiques. L'extrême sensibilité de la SETI en est la cause. Une certaine fraction de l'intensité des modes νOH ainsi que νCH_2 et νCH_3 est due à ces inéluctables contaminations.

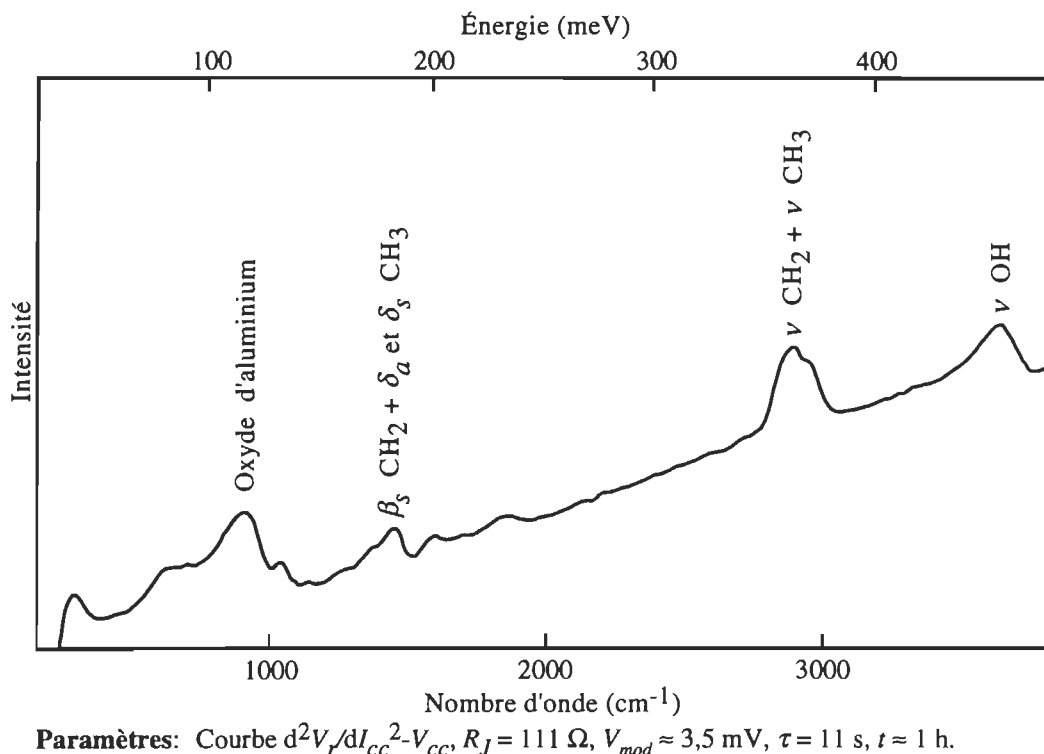


Figure 4.30 Spectre d'une jonction volontairement contaminée

4.3.2 Acides gras adsorbés

Les spectres de cette section sont classés par ordre croissant de longueur de chaîne.

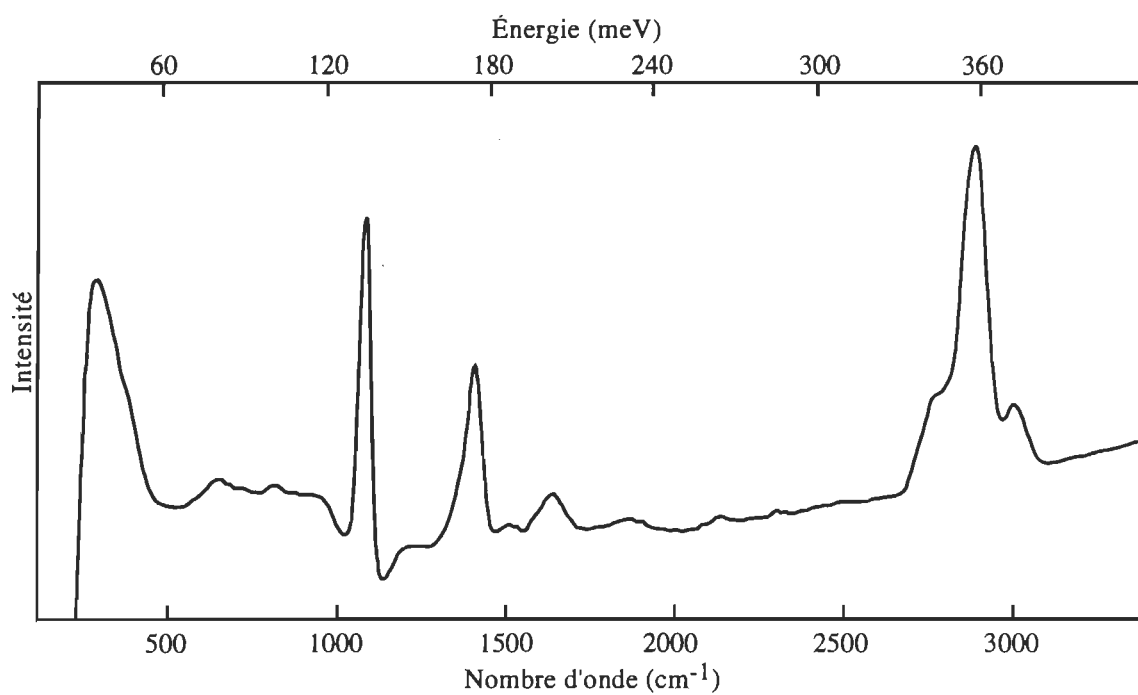
Le lecteur notera l'évolution de la progression aliphatique³⁵ entre 1 180 et 1 330 cm⁻¹.

4.3.2.1 Acide Formique (C₁)

Le spectre de la figure 4.31 est celui de l'acide formique: C₁. Il s'agit d'une jonction Al/AIO_x/C₁(AV)/Pb. Le facteur de qualité vaut 0,643.

4.3.2.2 Acide hexanoïque ou caproïque (C₆)

Le lecteur est référé à la figure 4.26.

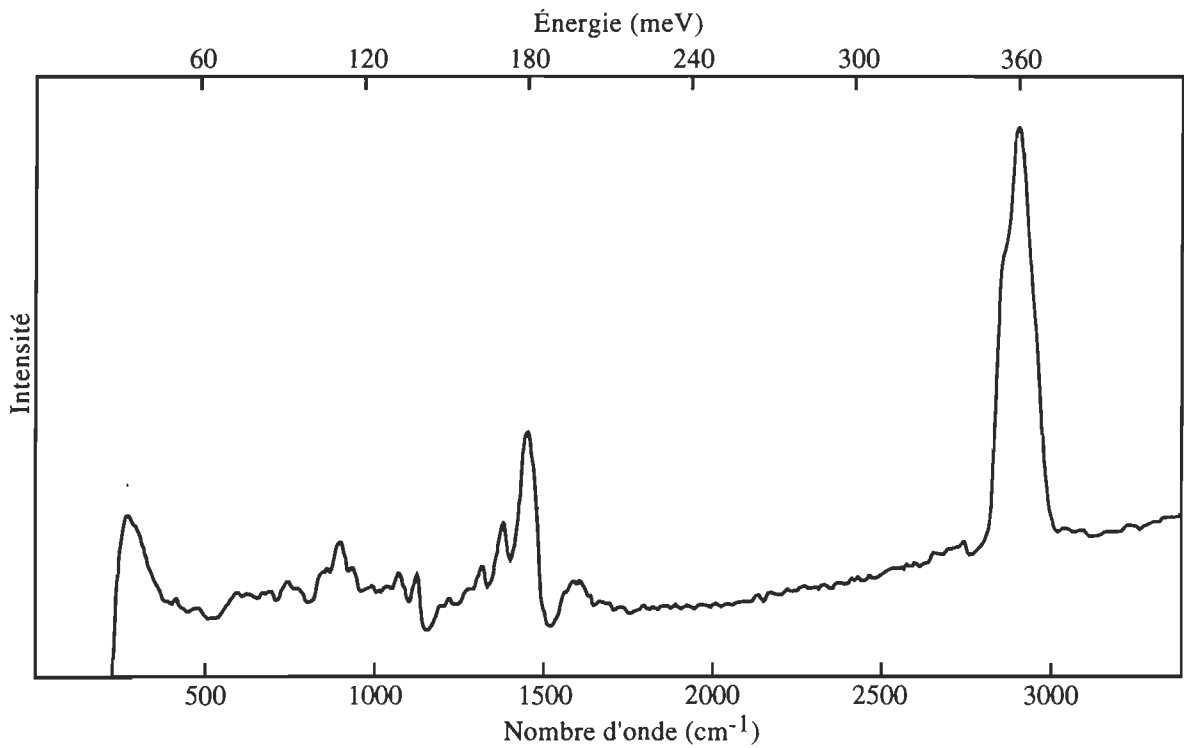


Paramètres: Courbe $d^2V_f/dI_{CC}^2 - V_{CC}$, $R_J = 85 \Omega$, $V_{mod} \approx 2 \text{ mV}$, $\tau = 10 \text{ s}$, $t \approx 2 \text{ h}$.

Figure 4.31 Spectre de l'acide formique, C_1 , obtenu par adsorption en phase vapeur

4.3.2.3 Acide heptanoïque ou enanthique (C_7)

Le spectre de la figure 4.32 est celui de l'acide heptanoïque ou enanthique: C_7 . Il s'agit d'une jonction $Al/AlO_x/C_7(AL)/Pb$. Le facteur de qualité vaut 0,639.

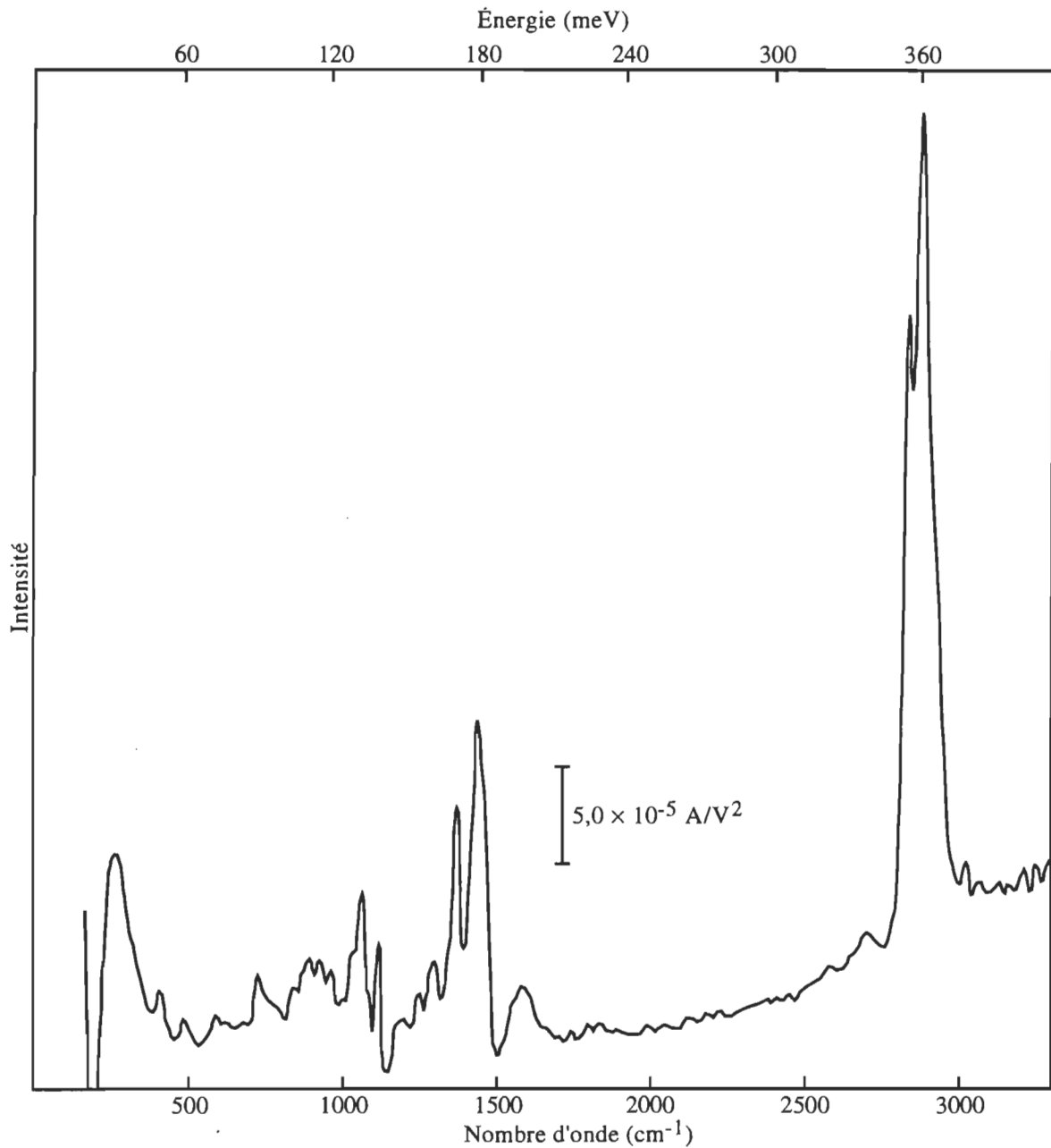


Paramètres: Courbe $d^2V_r/dI_{cc}^2 - V_{cc}$, $R_J = 214 \Omega$, $V_{mod} \approx 1,5 \text{ mV}$, $\tau = 3 \text{ s}$, $t \approx 1 \text{ h}$.

Figure 4.32 Spectre de l'acide heptanoïque ou enanthique, C_7 , obtenu par adsorption en phase liquide

4.3.2.4 Acide octanoïque ou caprylique (C_8)

Le spectre de la figure 4.33 est celui de l'acide octanoïque ou caprylique: C_8 . Il s'agit d'une jonction $Al/AlO_x/C_8(AL)/Pb$. Le facteur de qualité vaut 0,599.

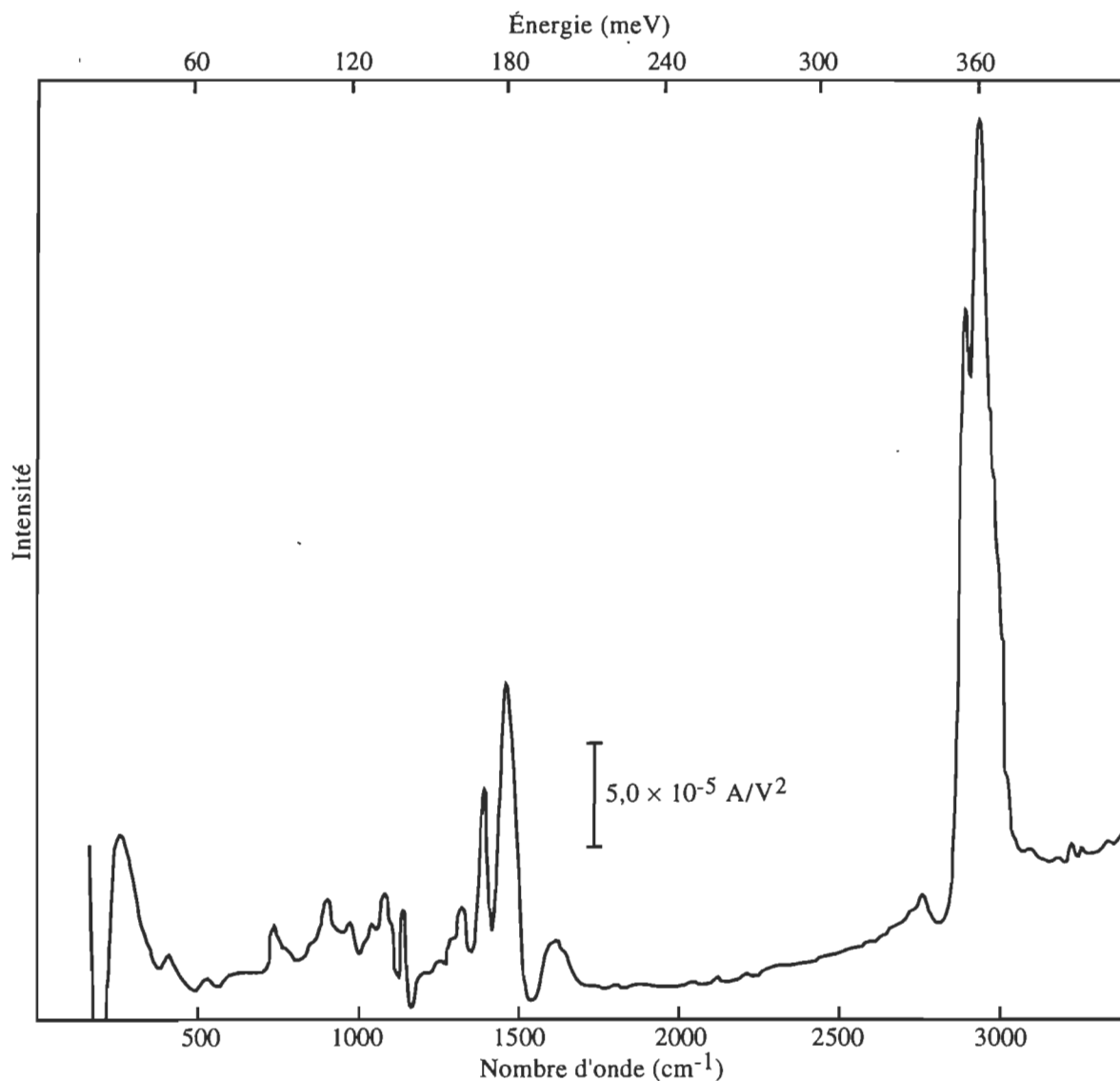


Paramètres: Courbe $d^2I/dV_{cc}^2 - V_{cc}$, $R_J = 2632 \Omega$, $V_{mod} = 1 \text{ mV}$, $\tau = 1 \text{ s}$, $t \approx 1/2 \text{ h}$.

Figure 4.33 Spectre de l'acide octanoïque ou caprylique, C_8 , obtenu par adsorption en phase liquide

4.3.2.5 Acide décanoïque ou caprique (C_{10})

Le spectre de la figure 4.34 est celui de l'acide décanoïque ou caprique: C_{10} . Il s'agit d'une jonction $Al/AlO_x/C_{10}(AL)/Pb$. Le facteur de qualité vaut 0,596.

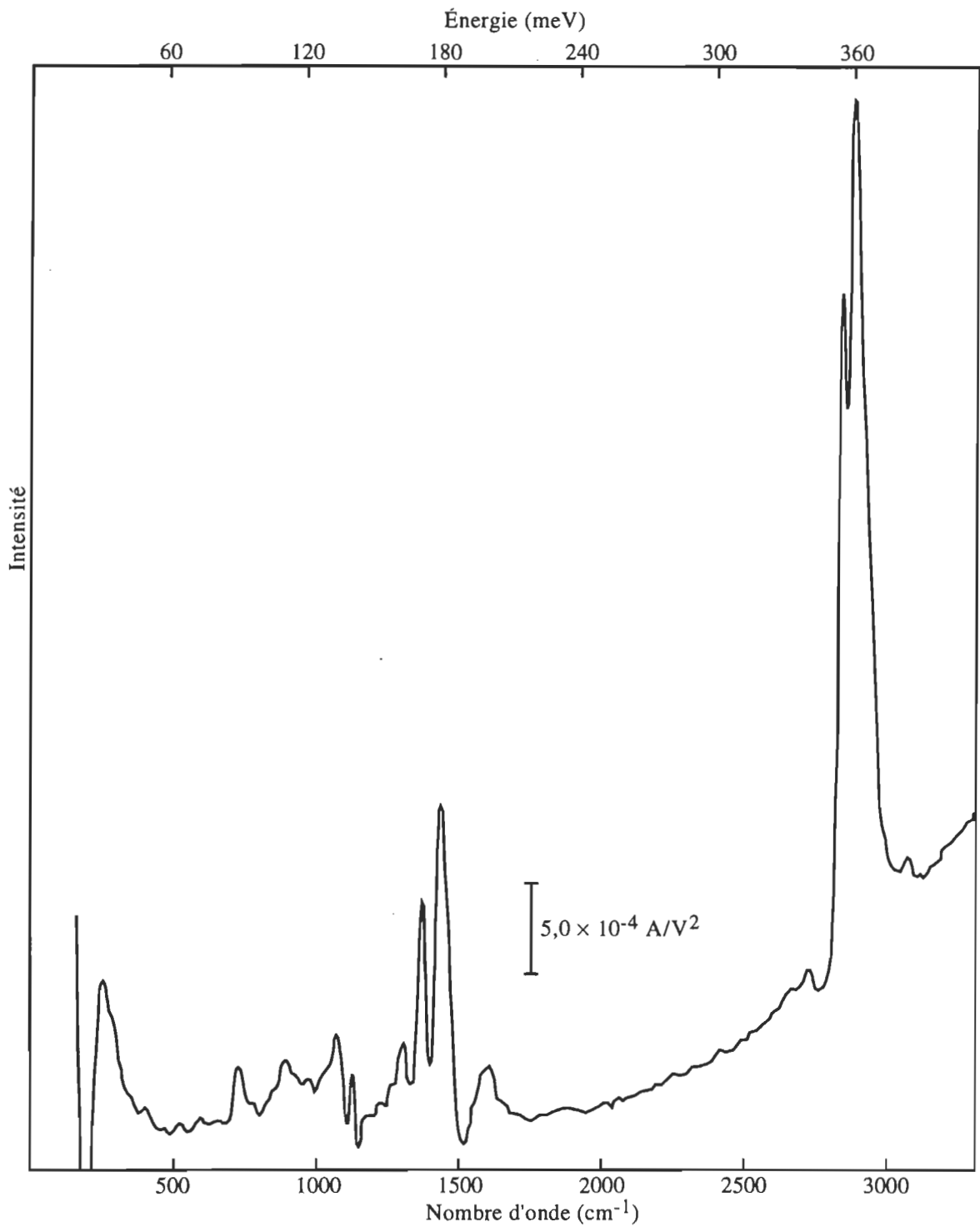


Paramètres: Courbe $d^2I/dV_{cc}^2 - V_{cc}$, $R_J = 3125 \Omega$, $V_{mod} = 1 \text{ mV}$, $\tau = 3 \text{ s}$, $t = 75 \text{ min}$.

Figure 4.34 Spectre de l'acide décanoïque ou caprique, C_{10} , obtenu par adsorption en phase liquide

4.3.2.6 Acide undécanoïque ou hendécanoïque (C_{11})

Le spectre de la figure 4.35 est celui de l'acide undécanoïque ou hendécanoïque: C_{11} . Il s'agit d'une jonction $Al/AlO_x/C_{11}(AL)/Pb$. Le facteur de qualité vaut 0,602.



Paramètres: Courbe $d^2I_r/dV_{cc}^2 - V_{cc}$, $R_J = 286 \Omega$, $V_{mod} = 1 \text{ mV}$, $\tau = 1 \text{ s}$, $t = 1/2 \text{ h}$.

Figure 4.35 Spectre de l'acide undécanoïque ou hendécanoïque, C_{11} , obtenu par adsorption en phase liquide

4.3.2.7 Acide dodécanoïque ou laurique (C_{12})

Le lecteur est référé à la figure 4.26.

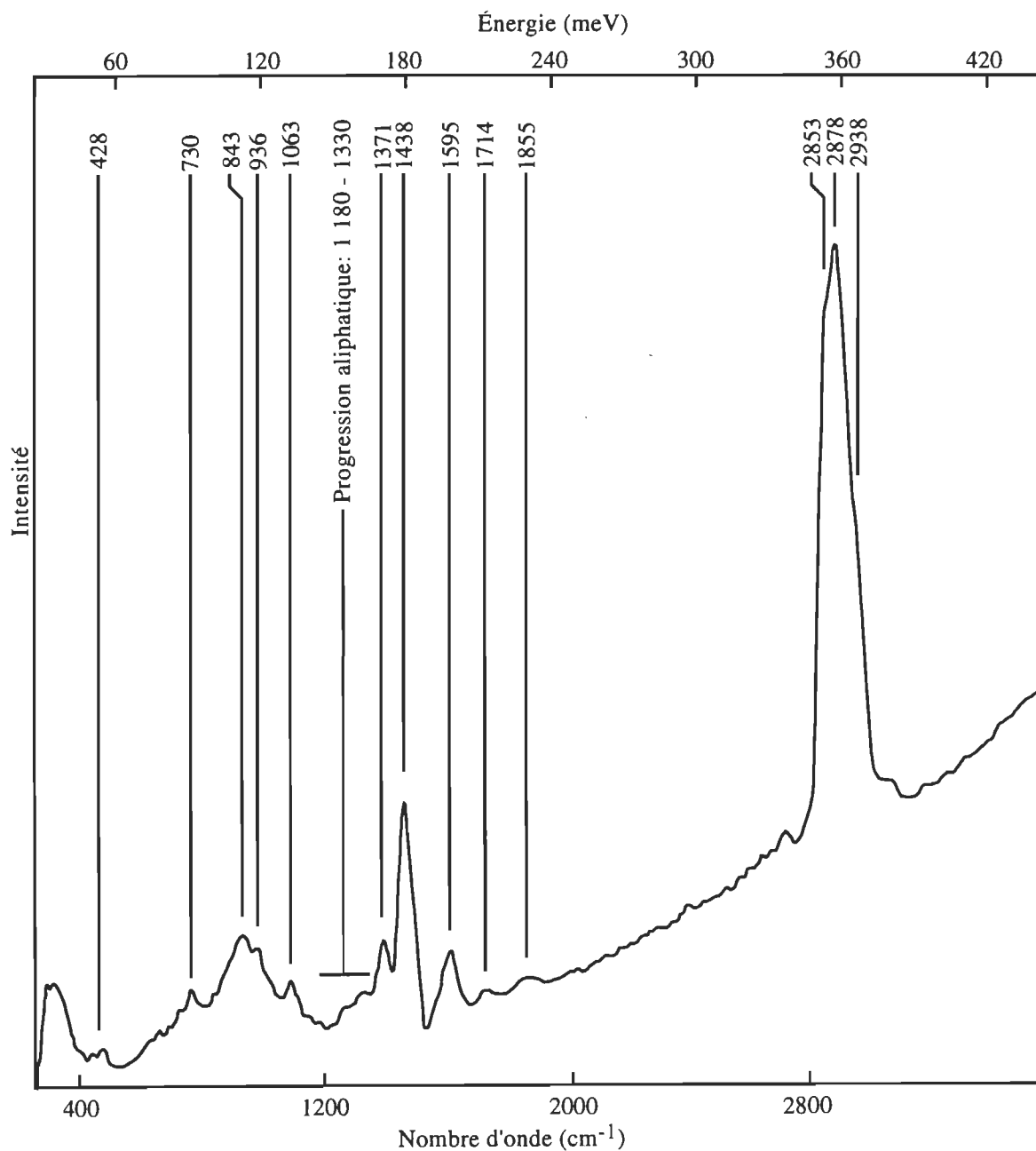
4.3.2.8 Acides octadécanoïque ou stéarique (C_{18}) et tétracosanoïque ou lignocérique (C_{24})

Avec les méthodologies d'adsorption spontanée et de Langmuir-Blodgett on n'obtient pas de spectres de qualité satisfaisante. Systématiquement, ou bien le facteur de qualité est nul ou bien la résistance de la jonction est trop élevée pour l'obtention d'un rapport S/B modéré. Même pour les jonctions du groupe II, le niveau de bruit des jonctions Al/ AlO_x / $C_{18,24}$ (AL, LB)/Pb est tellement médiocre que les modes vibratoires sont difficilement décelables. Dans la gamme spectrale la plus riche en information, de 400 à 1 900 cm^{-1} , le meilleur rapport S/B obtenu est inférieur à 1. L'impossibilité d'obtenir les spectres désirés est en conformité avec notre deuxième postulat; *dans les couches monomoléculaires d'acide gras adsorbées sur Al/ AlO_x , les mécanismes de conduction de volume ne sont pas dominés par l'effet tunnel électronique.*

Cependant, avec la technique du tournoiement, on parvient à obtenir facilement des spectres possédant de bons rapports S/B. À titre d'exemple, le spectre de la figure 4.36 est celui de l'acide octadécanoïque ou stéarique: C_{18} . Il s'agit d'une jonction Al/ AlO_x / C_{18} (T)/Pb. Le facteur de qualité vaut 0,608.

Dans le cadre de notre explication à propos de l'influence de la longueur de chaîne sur la cohésion interne des acides gras, la valeur élevée du facteur de qualité et la forte intensité spectrale suggèrent que le film organique produit par tournoiement est hautement désordonné.

L'acide hexadécanoïque ou palmitique ainsi que l'acide octadécanoïque ou stéarique, respectivement C_{16} et C_{18} , sont les acides gras les plus abondants des graisses animales. Le tableau 4.3 présente l'attribution que nous proposons aux bandes spectrales repérées sur la figure 4.36.



Paramètres: Courbe $d^2V_{cc}/dI_{cc}^2 - V_{cc}$, $R_J = 3\,390\ \Omega$, $V_{mod} \approx 2\ \text{mV}$, $\tau = 3\ \text{s}$, $t = 110\ \text{min}$.

Figure 4.36 Spectre de l'acide octadécanoïque ou stéarique, C_{18} , obtenu par tournoiement

Tableau 4.3 Attribution proposée pour les modes vibratoires de l'acide octadécanoïque (C_{18})

Position mesurée (cm^{-1})		Attribution	Position usuelle ³⁶ (cm^{-1})
428	t f	?	
730	f	$\beta_a\text{CH}_2$	720 - 730
843	m	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{- [}\nu\text{Al-O?]}$	825 - 900
936	m	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{- [}\nu\text{Al-O?]}$	925 - 975
1 063	f	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{- ?}$	1 010 - 1 060
$\approx 1\ 255$	t f	Progression aliphatique ($\beta_a\text{CH}_2$, $\gamma_s\text{CH}_2$ et $\gamma_a\text{CH}_2$)	1 180 - 1 330
1 371	m	Mode parapluie ($\gamma_s\text{CH}_3$)	1 365 - 1 380
1 438	i	$\nu_s\text{COO}^-$ [$+\beta_s\text{CH}_2?$ + $\gamma_a\text{CH}_3?$]	$\nu_s\text{COO}^-$: 1 400 - 1 450 $\beta_s\text{CH}_2$: 1 460 - 1 470 $\gamma_a\text{CH}_3$: $\approx 1\ 460$
1 595	m	$\nu_a\text{COO}^-$	1 550 - 1 610
1 714	t f	$\nu\text{C=O?}$, Combinaison?	$\nu\text{C=O}$: 1 660 - 1 740
1 855	t f	Combinaison?	
2 853	t i	$\nu_s\text{CH}_2$	$\approx 2\ 853$
2 878	t i	$\nu_s\text{CH}_3$	2 862 - 2 882
2 938	t i	$\nu_a\text{CH}_2$ + $\nu_a\text{CH}_3$ (non résolus)	$\nu_a\text{CH}_2$: $\approx 2\ 926$ $\gamma_a\text{CH}_3$: 2 952 - 2 972
3 573	m	$\nu\text{Al-OH}$	$\approx 3\ 600$

Légende: b: bas, é: épaulement, f: faible, h: haut, i: intense, m: moyen, t: très

4.3.3 Chlorophylle «a»

4.3.3.1 Tournoiement

Le spectre de la figure 4.37 est celui de la chlorophylle *a*. Il s'agit d'une jonction Al/AIO_x/Chl *a*(T)/Pb. Le facteur de qualité est non disponible.

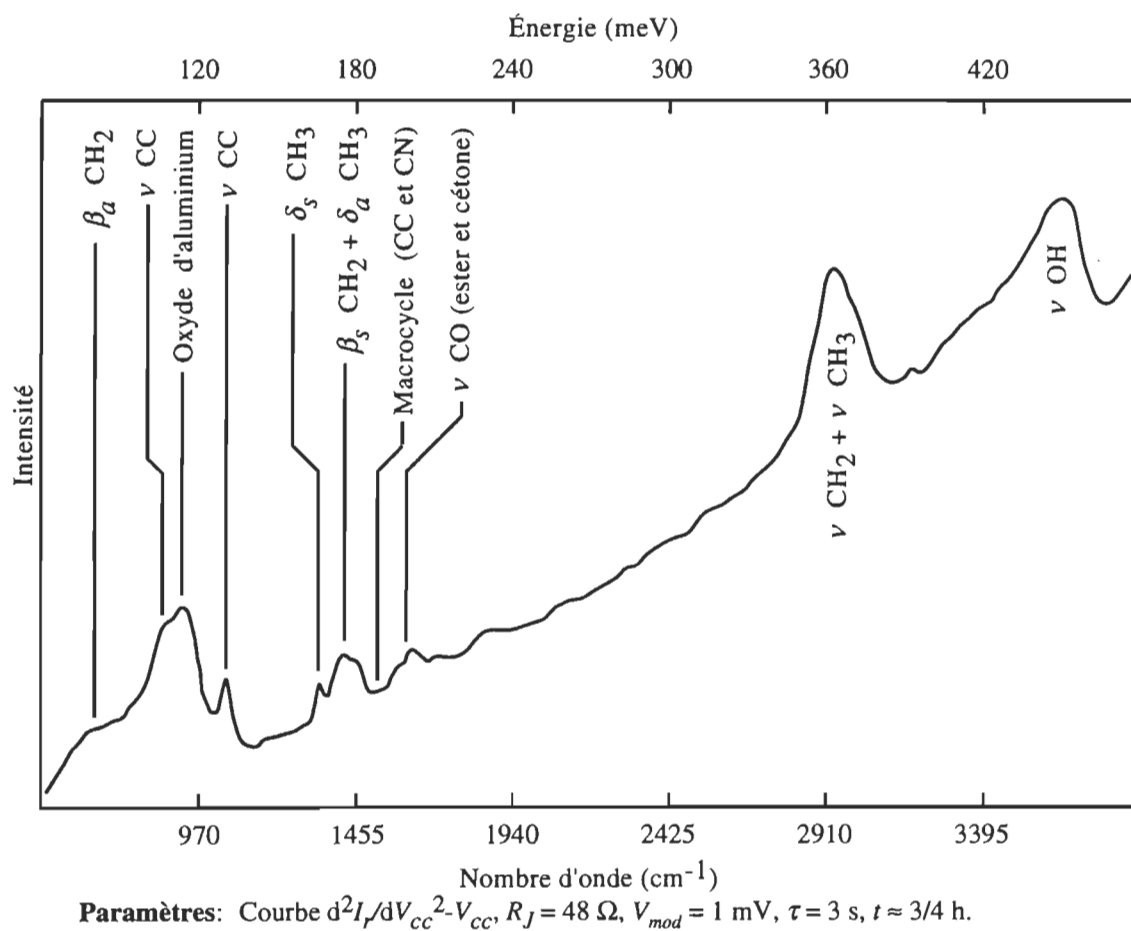


Figure 4.37 Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par tournoiement

Sur la figure 4.37, nous avons indiqué quelques modes vibratoires fréquents. On notera l'absence de modes du macrocycle porphyrine.

4.3.3.2 *Film solide*

Le spectre de la figure 4.38 est celui de la chlorophylle *a*. Il s'agit d'une jonction $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Chl } a(\text{S})/\text{Pb}$. Le facteur de qualité vaut 0,592.

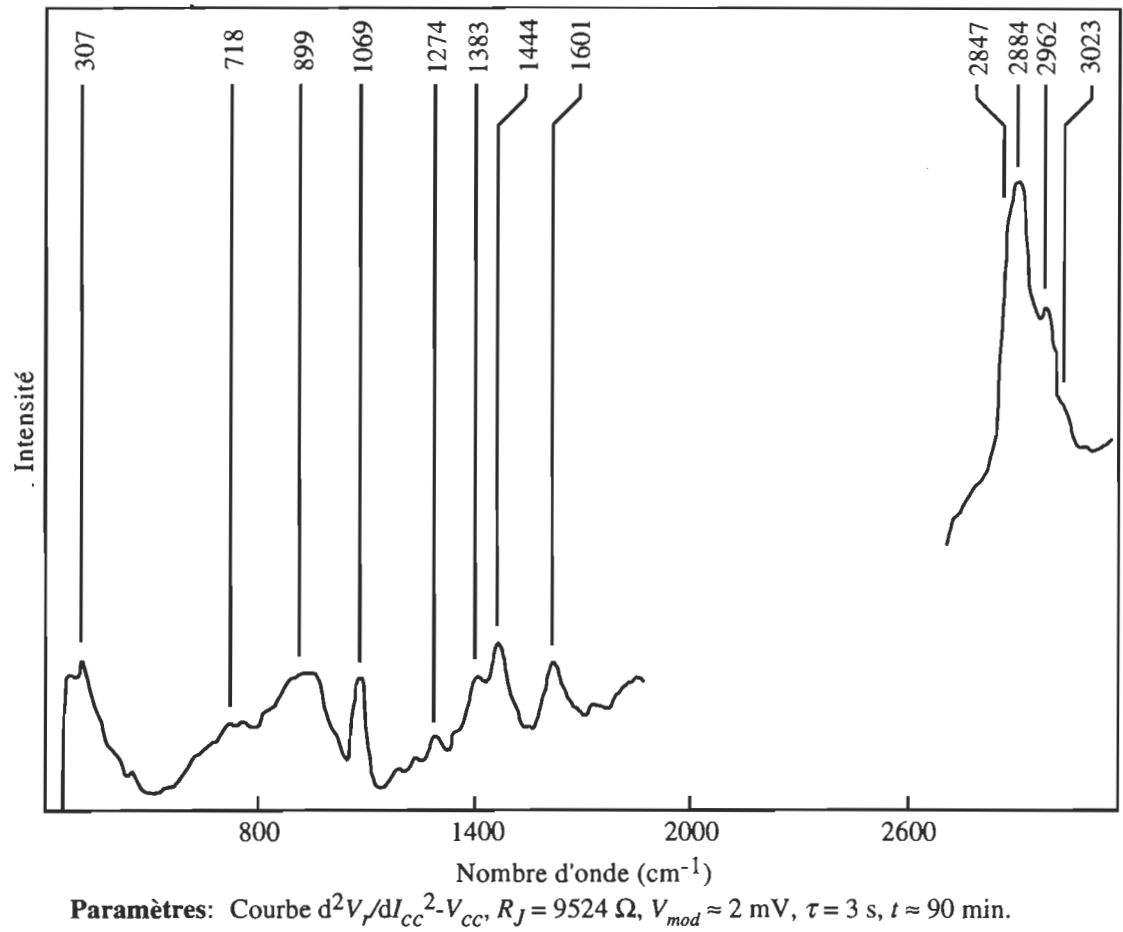
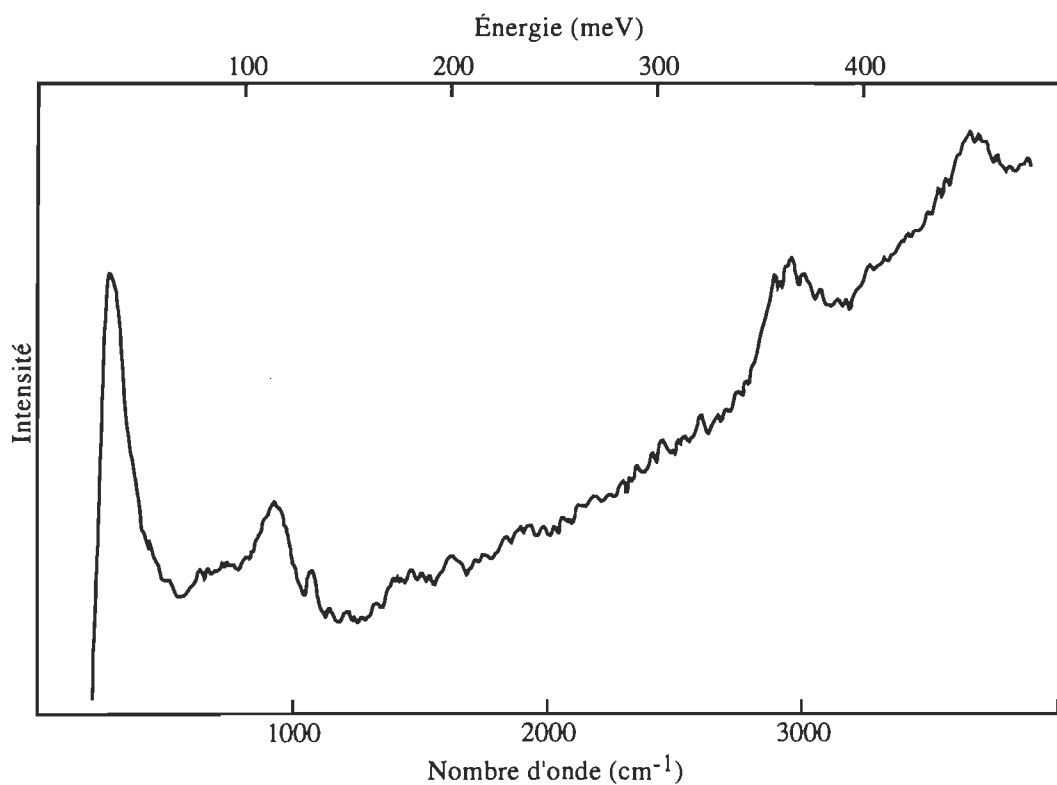


Figure 4.38 Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par film solide

4.3.3.3 Électrodéposition

Le spectre de la figure 4.39 est celui de la chlorophylle *a*. Il s'agit d'une jonction Al/AlO_x/Chl *a*(Él)/Pb. Le facteur de qualité est non disponible.



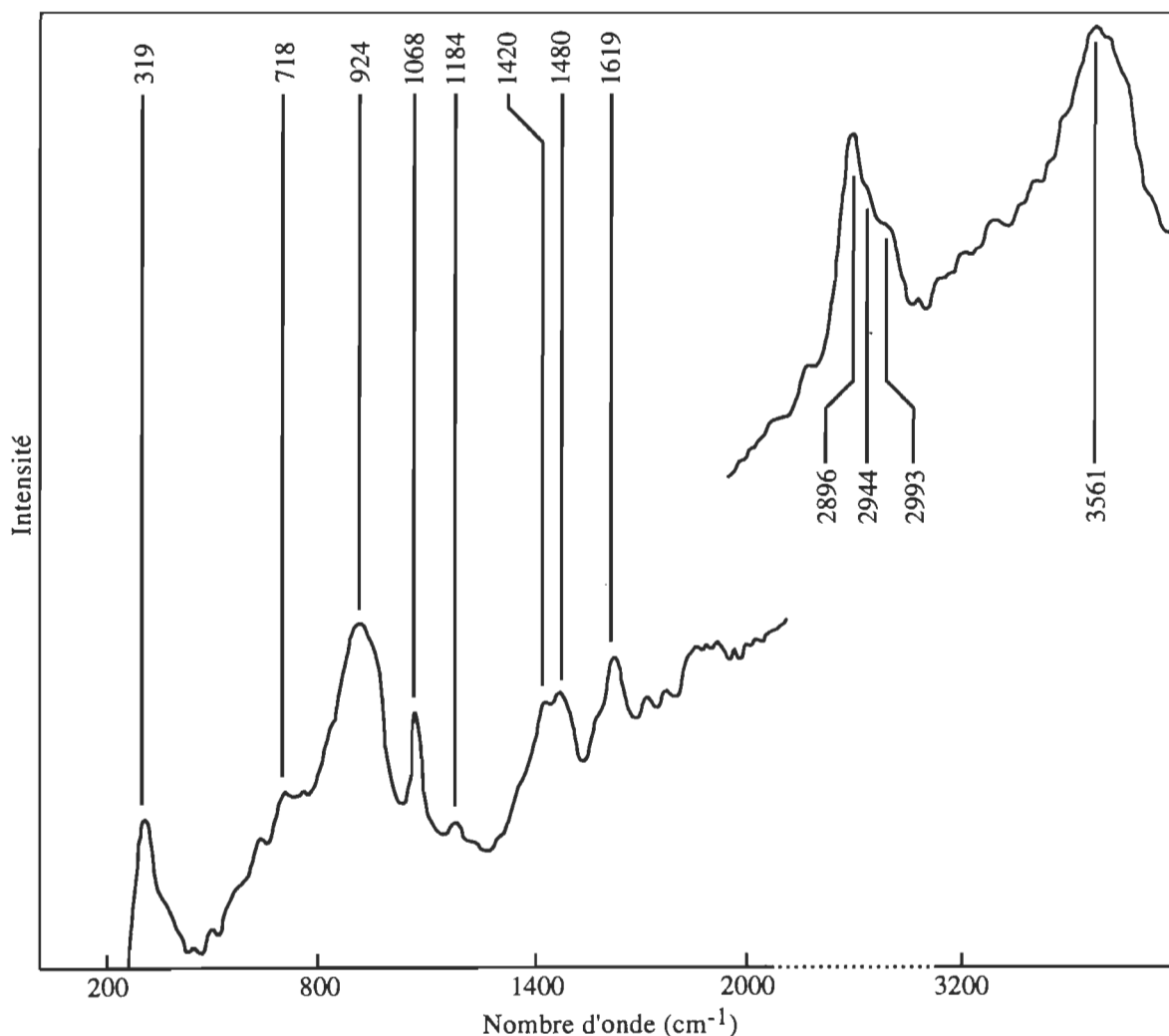
Paramètres: Courbe $d^2V_r/dI_{CC}^2 - V_{CC}$, $R_J = 150 \Omega$, $V_{mod} = 1 \text{ mV}$, τ : ND, t : ND.

Figure 4.39 Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par électrodéposition

4.3.3.4 Film Langmuir-Blodgett

Le spectre de la figure 4.40 est celui de la chlorophylle *a*. Il s'agit d'une jonction $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Chl } a(\text{LB:1})/\text{Pb}$. Le facteur de qualité vaut 0,629.

Avec l'espoir de transférer les molécules à plat sur l'électrode de base, nous avons effectué le transfert en fixant l'aire moléculaire à 151 \AA^2 par molécule. Ceci correspond à une pression de surface approximative de $0,4 \text{ mN/m}$. Il est difficile de mesurer une telle pression de surface avec exactitude.

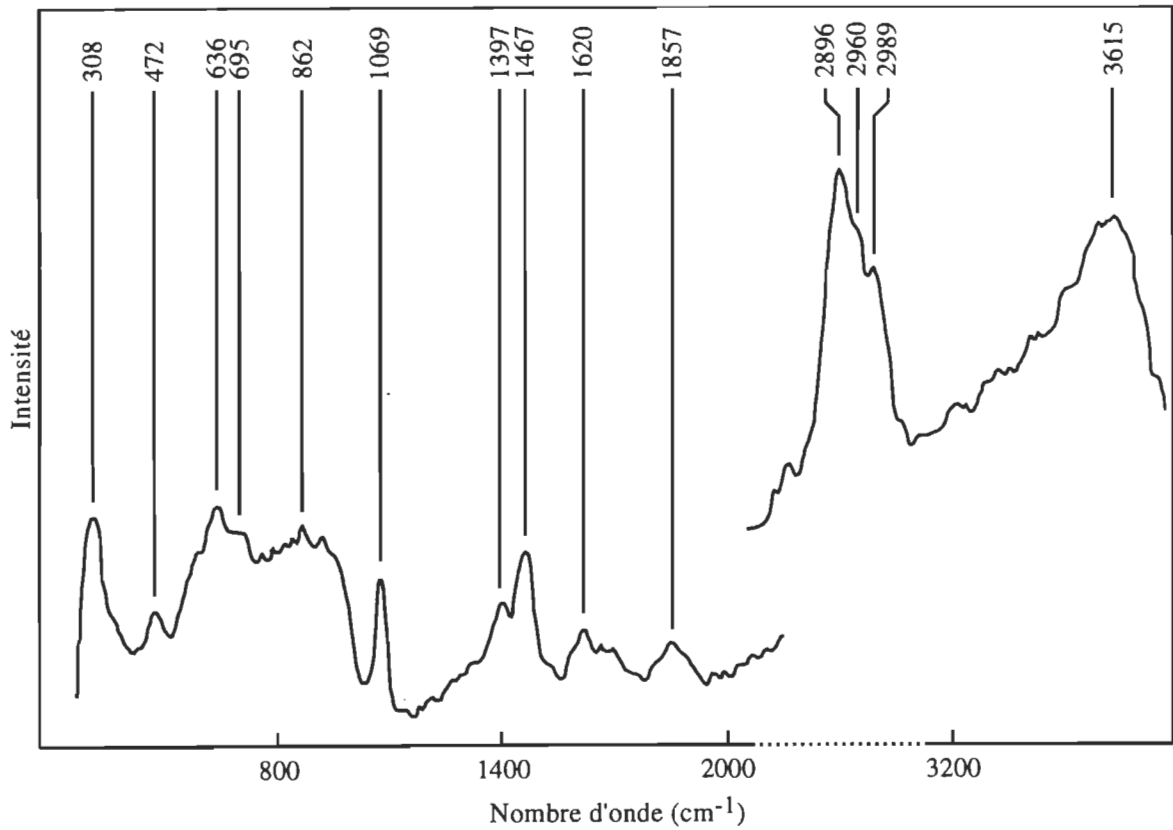


Paramètres: Courbe $d^2V_r/dI_{cc}^2 - V_{cc}$, $R_J = 142 \Omega$, $V_{mod} \approx 1,3 \text{ mV}$, $\tau = 10 \text{ s}$, $t = 100 \text{ min}$.

Figure 4.40 Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par transfert de type Langmuir-Blodgett

4.3.3.5 Adsorption spontanée

Le spectre de la figure 4.41 est celui de la chlorophylle *a*. Il s'agit d'une jonction Al/AlO_x/Chl *a*(A)/Pb. Le facteur de qualité vaut 0,632.



Paramètres: Courbe $d^2V_f/dI_{cc}^2 - V_{cc}$, $R_J = 108 \Omega$, $V_{mod} \approx 1,5 \text{ mV}$, $\tau = 3 \text{ s}$, $t = 1\text{h}3/4$.

Figure 4.41 Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par adsorption spontanée

4.3.3.6 Rinçage

Le spectre de la figure 4.42 est celui de la chlorophylle *a*. Il s'agit d'une jonction Al/AlO_x/Chl *a*(Ri)/Pb. Le facteur de qualité est non disponible.

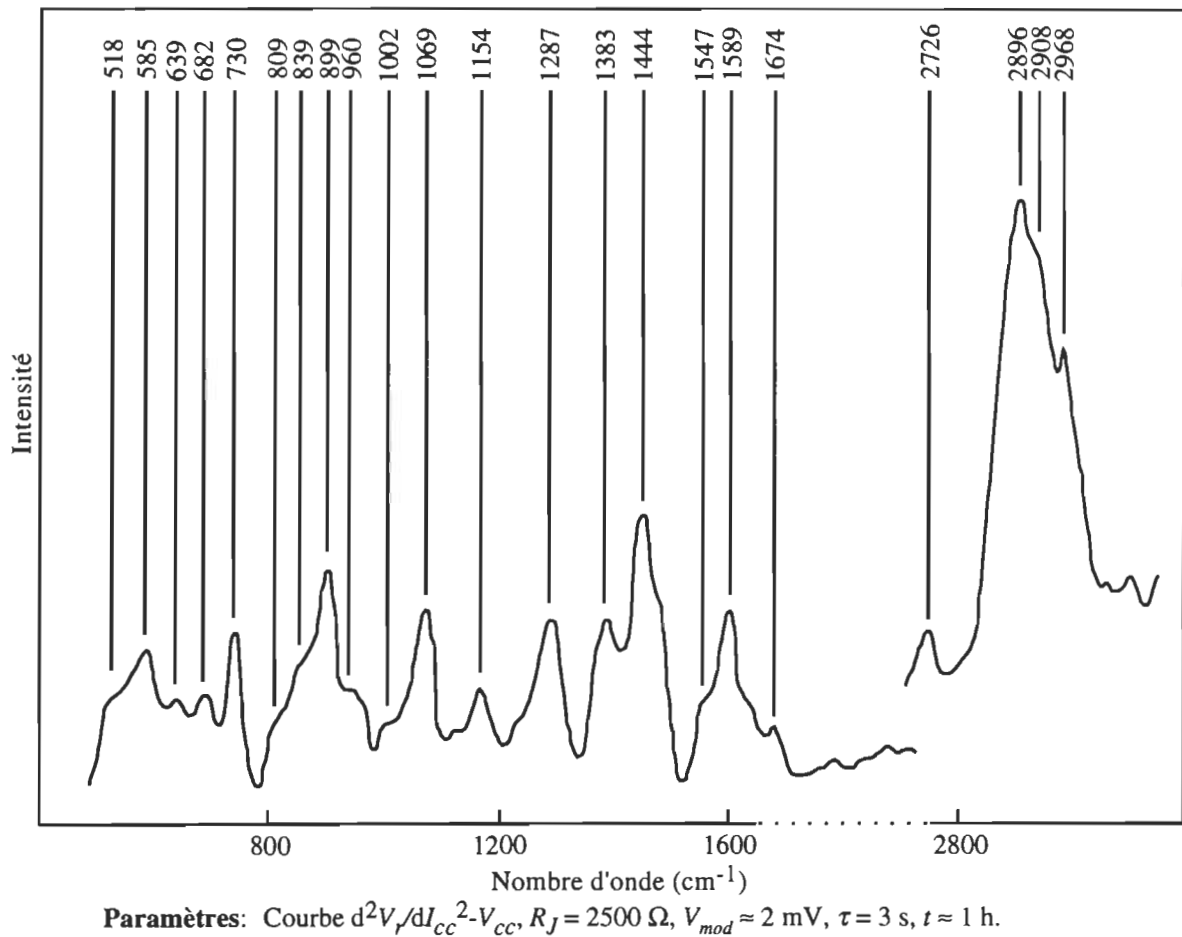


Figure 4.42 Spectre de la chlorophylle «a» obtenu par rinçage à l'éthanol

Les spectres de la figure 4.43 sont toujours ceux de la chlorophylle *a*. Il s'agit de jonctions Al/AlO_x/Chl *a*(Ri)/Pb; les jonctions voisines de celle concernée par la figure précédente. Le facteur de qualité du spectre supérieur vaut 0,624, tandis que pour l'autre il est non disponible. Ces spectres illustrent le faible degré de reproductibilité de jonctions obtenues par la technique du rinçage.

Comparativement aux méthodes précédentes, on observe une richesse spectrale plus importante que celles obtenues par méthodes précédentes

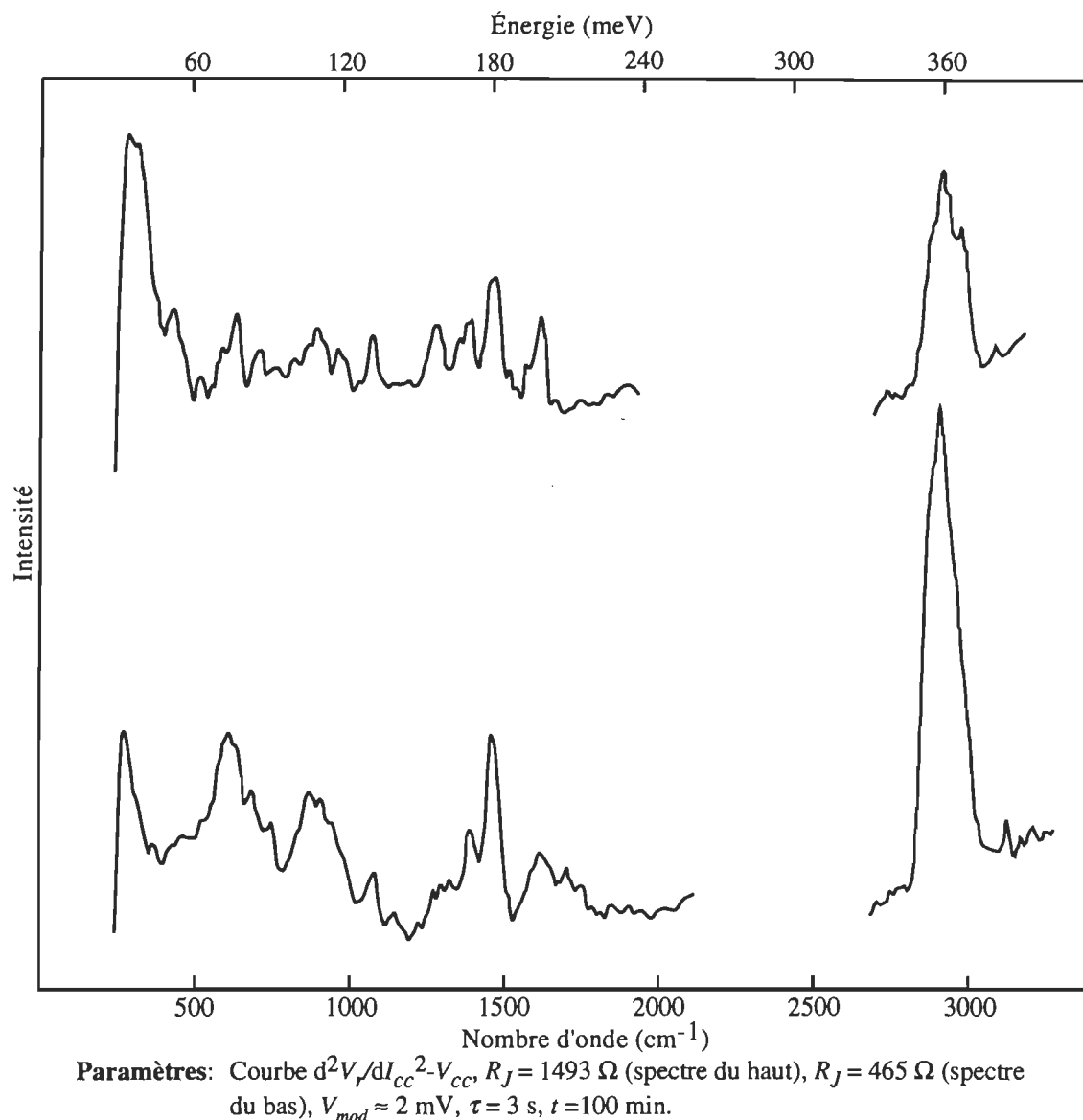


Figure 4.43 Spectre de la chlorophylle «a» montrant le faible degré de reproductibilité inhérent à la méthodologie du rinçage à l'éthanol

4.3.3.7 Interprétation

À propos de la chlorophylle *a*, la technique du rinçage mise à part, la simplicité des spectres vibratoires de la SETI est inattendue. Essentiellement, *les spectres de la SETI sont dominés par les modes vibratoires CH*. Cette constatation est surtout saillante lors-

qu'on compare ces spectres à ceux obtenus dans des solvants non polaires^{37,38} ou en films multicouches³⁹.

C'est systématique, et on peut le voir sur quelques spectres concernant la chlorophylle *a*, on observe toujours une *importante* bande associée aux modes νOH . Comme la chlorophylle *a* ne comporte pas de groupe OH, ceci *suggère*, qu'en plus des liaisons Al-OH, un certain nombre de molécules d'eau soient piégées dans ces jonctions.

Il est fort probable qu'au sein des jonctions, l'eau agisse en tant que ligand⁴⁰ et cause la formation d'agrégats de chlorophylle. L'existence d'oligomères de chlorophylle *a* permet de rationaliser l'ensemble des spectres de cette molécule présentés ici.

Comme le montre la figure 4.44, si des agrégats sont présents, la vaporisation de l'électrode complémentaire occasionne la formation de "pointes" métalliques qui s'enfoncent plus ou moins profondément dans le film organique.

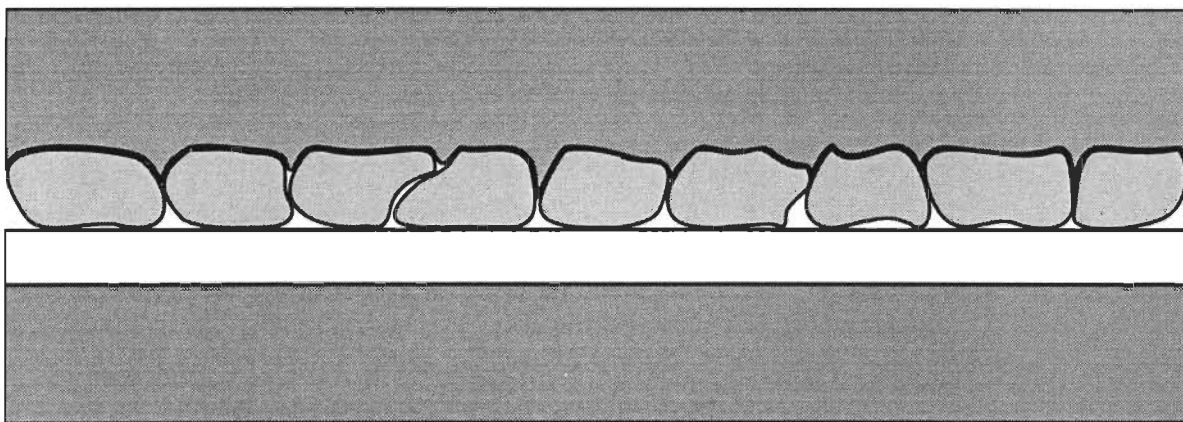


Figure 4.44 Représentation des oligomères de chlorophylle

Or, dans le cadre du modèle standard, la figure 4.45 montre de combien varie la probabilité de transmission lorsque la séparation interélectrode passe de 20 à 23 Å.

À cause de cette forte dépendance de l'effet tunnel envers la séparation interélectrode, à l'instar des pores au sein des monocouches d'acide gras, une importante fraction du courant est drainé par les pointes. Préférentiellement, les électrons excitent les groupes se trouvant en périphérie (à la surface) des agrégats. La chaîne phytyle jouant un rôle important, ces derniers sont généreusement bordés de groupes CH_2 et CH_3 . Ainsi, il apparaît compréhensible que les spectres de la SETI soient dominés par les modes vibratoires des groupes CH. En corollaire, nous pouvons dire que la SETI semble mieux adaptée à l'observation des modes groupes, surtout périphériques, que des modes squelettes.

Manifestement, cette sélectivité "géométrique" à l'égard des groupes périphériques est d'autant plus prononcée que la portée d'interaction des électrons subissant l'effet tunnel est courte. *A contrario*, si la portée d'interaction est grande, on peut espérer que tous les modes d'une même molécule puissent être excités. À cause de la prédominance des modes vibratoires CH, et compte tenu de la taille de la molécule de chlorophylle, nous

inférons que l'interaction inélastique des électrons tunnels est à courte portée. Il apparaît raisonnable de penser que la portée d'interaction des électrons subissant l'effet tunnel inélastique ne dépasse guère 2 nm. De manière analogue aux rayons X, les électrons subissant l'effet tunnel inélastique sondent leur environnement à courte portée. D'ailleurs, la longueur d'onde broglie d'un électron de 500 meV est approximativement 2 nm.

Sachant que l'éthanol est un solvant très efficace à la monomérisation des agrégats de chlorophylle, nous comprenons que seule la technique du rinçage à l'éthanol donne des spectres complexes. En fait, nous croyons que le rinçage à l'éthanol détruit les oligomères de chlorophylle. Les agrégats étant plus petits, voir monomérisés, plus de modes vibrationnels ont la possibilité d'être stimulés. En conséquence un spectre plus riche en information est obtenu.

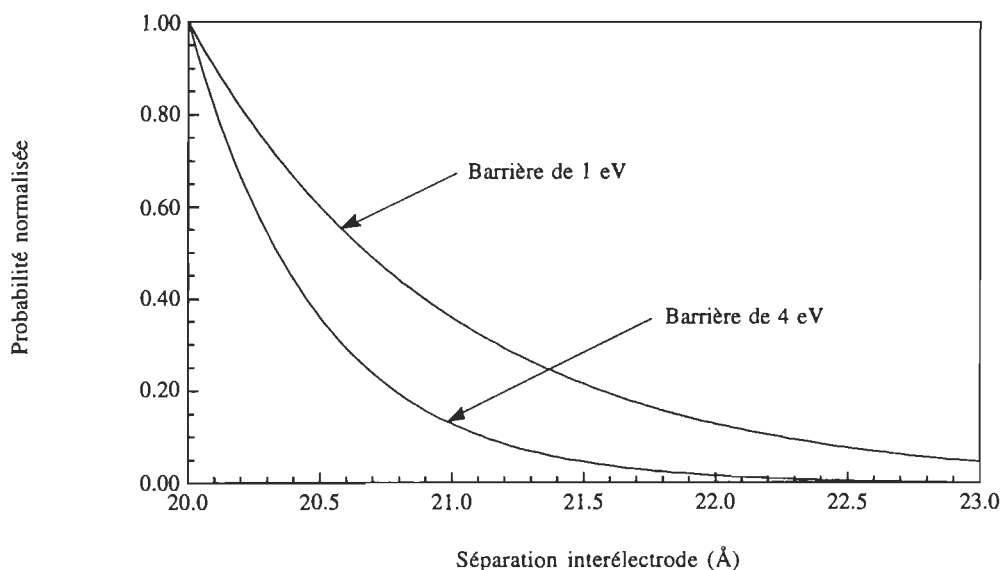


Figure 4.45 *Décroissance exponentielle de la probabilité de transmission*

À propos des spectroscopies vibrationnelles IR et R, le champ perturbateur est une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est considérablement plus grande que la taille des molécules d'intérêt. Tous les groupes chimiques sont soumis à la même perturbation (la spectroscopie RR constitue un cas à part). En SETI tel n'est pas le cas. Si les hypothèses que nous soutenons ici sont véridiques, en SETI tous les modes vibrationnels ne sont pas excités de manière identique; c'est-à-dire sans discernement.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 4

- 1 R. M. Handy, L. C. Scala, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 109 (1966)
- 2 T. M. Ginnai, D. P. Oxley, R. G. Pritchard, *Thin Solid Films* **68**, 241 (1980)
- 3 O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover, New York (1965)
- 4 G. L. Gaines Jr, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, John Wiley & Sons, New York (1966)
- 5 W. J. Plieth, W. Höpfner, *Thin Solid Films* **28**, 351 (1975)
- 6 P. Horowitz, W. Hill, *The Art of Electronics*, 2^{ème} édition, Cambridge University Press, Cambridge (1989)
- 7 B. Yavorski, A. Detlaf, *Aide-mémoire de physique*, Éditions de MIR, Moscou (1984)
- 8 J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus*, Addison Wesley, Londres (1983)
- 9 B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, New York (1991)
- 10 En anglais: «flicker noise»
- 11 K. Knorr, J. D. Leslie, *Solid State Comm.* **12**, 615 (1973)
- 12 C. R. Werrett, *Rapport interne intitulé: Observations about the aluminium oxide used in IETS*, Leicester Polytechnic School, Leicester (Angleterre) (décembre 1983)
- 13 Ordinateur Macintosh PowerBook^{MC} de la compagnie Apple et logiciel KaleidaGraph^{MC} (2.1) de la compagnie Abelbeck Software
- 14 P. Kofstad, *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, New York (1966)
- 15 A. T. Fromhold Jr, *Theory of metal oxidation, Volume I- Fundamentals*, North-Holland Publishing Company, (Éd.: S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul), Amsterdam (1976)
- 16 P. Kofstad, *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, New York (1966)
- 17 N. F. Mott, *Trans. Farad. Soc.* **35**, 1175 (1939)
- 18 N. F. Mott, *Trans. Farad. Soc.* **36**, 472 (1940)

- 19 R. K. Hart, *Proc. Roy. Soc.* **A236**, 68 (1956)
- 20 G. I. Yepifanov, Yu. A. Moma, *Introduction to Solid-State Electronics* Mir, Moscou (1984)
- 21 S. Gauvin, R. M. Leblanc, *Thin Solid Films* **210/211**, 508 (1992)
- 22 T. M. Ginnai, *Thèse de doctorat*, School of Physics, Leicester Polytechnic, Leicester (1980)
- 23 School of Physics, Leicester Polytechnic, Leicester
- 24 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3^{ième} édition, Freeman, New York (1986)
- 25 J. L. Dote, R. L. Mowery, *J. Phys. Chem.* **92**, 1571 (1988)
- 26 L. Salem, *J. Chem. Phys.* **37**, 2100 (1962)
- 27 R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 558 (1990)
- 28 E. Armi, *Phys. Rev.* **63**, 451 (1943)
- 29 K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969)
- 30 K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969)
- 31 G. Advani, N. Gottling, T. Osman, *Proc. IRE* **50**, 1130 (1962)
- 32 T. E. Hartman, J. S. Chivian, *Phys. Rev.* **134**, A1094 (1964)
- 33 H. G. Hurst, W. Ruppel, *Z. Naturforsch.* **19a**, 573 (1964)
- 34 E. E. Polymeropoulos, *Solid State Comm.* **28**, 883 (1978)
- 35 M. Avram, G. D. Mateescu, *Infrared Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York (1966)
- 36 M. Avram, G. D. Mateescu, *Infrared Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York (1966)
- 37 K. Ballschmiter, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2661 (1969)
- 38 K. Ballschmiter, J. J. Katz, *Biochim. Biophys. Acta.* **256**, 307 (1972)
- 39 J. A. Bardwell, M. J. Dignam, *J. Colloid Interf. Sci.* **116**, 1 (1987)

⁴⁰ A. Hochapfel, R. Journeaux, R. Viovy, *J. Chimie Physique* **66**, 1467 (1969)

CHAPITRE 5

DISCUSSIONS ET MODÉLISATION

*La franchise ne consiste pas à dire tout ce que l'on
pense mais à penser tout ce que l'on dit.*

(H. de Livry)

5.1 NOTES SUR LA DENSITÉ DE COURANT DE PROBABILITÉ

L'objectif de cette section est de clarifier certains résultats théoriques concernant l'approche perturbatrice. Cette formulation est aussi connue sous le nom de «hamiltonien de transfert». Pour certains, cette approche est inconsistante¹⁻³. De plus, elle fait toujours l'objet de discussion^{4,5}.

Espérant ouvrir de nouvelles avenues de recherche à propos de cette “polémique”, il nous apparaît utile de donner notre point de vue sur cette question. En effet, bien qu'elle soit tout à fait logique et consistante, John Bardeen, l'instigateur de l'approche perturbatrice de l'effet tunnel, donne une définition de la densité de courant de probabilité *entre états* qui est *non conforme à une extension naturelle* de la définition usuelle de la densité de courant de probabilité.

Il est regrettable que Bardeen ne fasse pas allusion à cette nuance. Une absence de discussion de ces propos par la littérature, nous incite à donner ici notre avis à ce sujet.

5.1.1 Définitions

L'approche de l'hamiltonien de transfert conceptualise l'effet tunnel comme une *transition entre états spatialement séparés*. Elle fut adaptée au contexte des jonctions MIM pour la première fois en 1961 par John Bardeen⁶ (tableaux 2.1 et 2.2). Comme il n'y a pas de façon évidente d'introduire un potentiel perturbateur au contexte envisagé, au lieu de chercher une solution exacte à un hamiltonien perturbé, Bardeen a supposé une solution approximative à un hamiltonien exact⁷.

En invoquant la théorie des perturbations, l'approximation quasiclassique, ainsi que certaines contraintes sur l'amortissement de la fonction d'onde dans le métal de la contre-électrode, Bardeen établit la proportionnalité entre l'élément de matrice de perturbation, responsable de la transition, et la “densité de courant de probabilité” associée. Les guillemets soulignent le fait que Bardeen définit la densité de courant de probabilité entre états d'une façon inusitée et *non naturelle*.

Pour alléger l'écriture, considérons un système formé de deux états: Ψ_i et Ψ_f . Les résultats obtenus s'étendent facilement à un système à plusieurs états. L'état global d'un tel système, Ψ , s'écrit

$$\Psi = c_i \Psi_i + c_f \Psi_f \quad 5.1$$

À partir de la définition usuelle de densité de courant de probabilité

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad 5.2$$

il est possible de définir une densité de courant de probabilité *de transition* entre états. Au passage, en accord avec l'équation 2.16, rappelons la nécessité de principe que *la densité de courant de probabilité doit être représenté par une grandeur réelle*. Correctement, l'équation 5.2 respecte cette condition. Effectivement, on constate que *la densité de courant de probabilité s'exprime par une quantité complexe à laquelle on retranche sa complexe conjuguée*.

En toute généralité, en insérant l'équation 5.1 dans 5.2, nous pouvons écrire

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{ii} + \mathbf{j}_{if} + \mathbf{j}_{fi} + \mathbf{j}_{ff} \equiv \sum_{l,m=i}^f \mathbf{j}_{lm} \quad 5.3$$

Dans la mesure où les coefficients c_i et c_f ne dépendent pas de la position, nous établissons un *couplage* entre états par

$$\mathbf{j}_{lm} \equiv \frac{i\hbar}{2m} (c_l c_m^* \Psi_l \nabla \Psi_m^* - c_l^* c_m \Psi_l^* \nabla \Psi_m) \quad 5.4$$

Soulignons que *cette définition est isomorphe à la définition originelle de la densité de courant de probabilité*. Elle s'exprime par *une quantité complexe à laquelle on retranche sa complexe conjuguée*. Ainsi, tel qu'il se doit, la densité de courant de probabilité demeure une grandeur réelle. En décrivant l'écoulement, ou la fuite, de la probabilité de présence d'un état, l , vers un autre, m , cette équation constitue une extension naturelle de la définition originelle de la densité de courant de probabilité.

De plus, pour une fonction d'onde unique on retrouve la définition initiale ($c_l c_l^* = 1$).

En réécrivant les termes qui conduisent à l'équation 5.3, la densité de courant de probabilité de transition *peut être définie d'une deuxième manière*.

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}'_{ii} + \mathbf{j}'_{if} + \mathbf{j}'_{fi} + \mathbf{j}'_{ff} \equiv \sum_{l,m=i}^f \mathbf{j}'_{lm} \quad 5.5$$

où

$$\mathbf{j}'_{lm} \equiv \frac{i\hbar}{2m} c_l c_m^* (\Psi_l \nabla \Psi_m^* - \Psi_m^* \nabla \Psi_l) \quad 5.6$$

Cette définition est isomorphe à celle donnée par Bardeen. Or, *les deux définitions ne sont pas physiquement équivalentes*. La définition donnée par Bardeen ne s'exprime pas par la différence entre une quantité complexe et sa complexe conjuguée. Définie de cette façon, en général, la "densité de courant de probabilité" est représentée par une grandeur complexe. Ceci est en désaccord avec la nécessité de principe que la densité de courant de probabilité soit représentée par une grandeur réelle. En ce sens, la définition de Bardeen

n'a pas le sens physique d'une densité de courant de probabilité et ne constitue donc pas une extension naturelle de la définition originelle.

Certes, mathématiquement, la définition de Bardeen est tout à fait cohérente. Toutefois, on se doit d'être prudent dans le choix qu'on fait à propos de la définition de la densité de courant de probabilité entre états.

Comme pour la première définition, la seconde, celle de Bardeen, lorsqu'appliquée à une fonction d'onde unique se confond avec la définition de départ. Toutefois, il s'agit plutôt d'une coïncidence mathématique que le résultat d'une généralisation convenable.

$$\mathbf{j}'_{ll} = \frac{i\hbar}{2m} c_l c_l^* (\Psi_l \nabla \Psi_l^* - \Psi_l^* \nabla \Psi_l) = \mathbf{j}_{ll} = c_l c_l^* \mathbf{j}_l \quad 5.7$$

où $c_l c_l^* = 1$. Ici, \mathbf{j}_l est la densité de courant de probabilité associé à l'état Ψ_l , en conformité avec la définition originelle.

Il est intéressant de remarquer que la définition de Bardeen véhicule plus d'information que celle issue de l'extension naturelle et donnée par l'équation 5.4. En effet, \mathbf{j}_{lm} est complètement déterminé par la connaissance de $c_l, c_m, \Psi_l, \nabla \Psi_m$. Par contre, pour déterminer \mathbf{j}'_{lm} en plus de ces paramètres, nous devons aussi connaître Ψ_m et $\nabla \Psi_l$.

Le lien entre \mathbf{j}_{lm} et \mathbf{j}'_{lm} n'est pas explicite. Cependant, il est facile de vérifier que la densité de courant de probabilité *résultante* entre deux états, l et m , s'écrit

$$\mathbf{j}_{lm \leftrightarrow ml} \equiv \mathbf{j}_{lm} + \mathbf{j}_{ml} = \mathbf{j}'_{lm} + \mathbf{j}'_{ml} = 2\text{Re}(\mathbf{j}'_{lm}) \quad 5.8$$

Pour le calcul de la densité de courant de probabilité *nette* entre deux états, les deux définitions donnent le même résultat. De la dernière égalité on voit que la seule évaluation de \mathbf{j}'_{lm} suffit à évaluer la densité de courant de probabilité résultante. Ce résultat reflète le fait que la définition de Bardeen véhicule plus d'information que l'équation 5.4.

Finalement, parce que \mathbf{j}_{lm} est un vecteur réel, on a

$$\mathbf{j}_{lm}^* = \mathbf{j}_{lm} \quad 5.9$$

Tel que le montre l'équation 5.6, la définition de Bardeen satisfait tout de même la condition d'hermiticité.

$$\mathbf{j}'_{lm}^* = \mathbf{j}'_{ml} \quad 5.10$$

5.1.2 Amplitude de probabilité de transition

Suivant l'approche initiée par Bardeen, nous pouvons exprimer la densité de courant de probabilité en terme d'amplitude de probabilité de transition entre états propres non perturbés. Tel est le cas, à propos des côtés incident et transmis évoqués au chapitre 2.

Pour le calcul de la densité de courant de probabilité, il est intéressant d'appliquer les résultats de la théorie des perturbations.

Ces perturbations ayant pour effet de "mélanger" les états, la solution au problème est cherchée en terme de combinaison linéaire des états non perturbés. Même en limitant le calcul au premier ordre, le lien cherché apparaît. En effet, nous pouvons décrire le système perturbé, initialement dans l'état ψ_i , à partir des états de base (non dégénérés)⁸

$$\psi = \psi_i + \frac{v_{fi}}{E_i - E_f} \psi_f \quad 5.11$$

Tandis que v_{fi} est l'élément de matrice de l'opérateur de perturbation associé à la matrice de transition, E_i et E_f sont les énergies propres des états non perturbés. L'élément de matrice responsable de la transition est donné par

$$v_{if} \equiv \int_V \psi_i^* v \psi_f dV \quad 5.12$$

Indubitablement, si l'opérateur de perturbation ne dépend pas de la position, avec des fonctions de base orthogonales, les éléments de matrices non diagonaux sont nuls. Dans de telles circonstances, il n'y a pas de transition possible. C'est une règle de sélection.

À partir de 5.4, 5.6 et 5.11, en utilisant la condition d'hermiticité du potentiel perturbateur, nous trouvons

$$\mathbf{j}_{if} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{1}{(E_i - E_f)} (v_{if} \psi_i \nabla \psi_f^* - v_{fi} \psi_i^* \nabla \psi_f) \quad 5.13$$

et

$$\mathbf{j}'_{if} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{v_{if}}{(E_i - E_f)} (\psi_i \nabla \psi_f^* - \psi_f^* \nabla \psi_i) \quad 5.14$$

En 5.14, on retrouve la proportionnalité établie par Bardeen entre l'amplitude de probabilité de transition et la "densité de courant de probabilité" *définie par lui*.

Dans le contexte d'une transition par effet tunnel élastique, $E_f = E_i$. À première vue, il semble que, la densité de courant de probabilité soit alors infinie. Cette situation est phy-

siquement exclue. La singularité doit être traitée dans le cadre plus général, et aussi plus complexe, de la théorie des perturbations des états dégénérés. Ne donnant rien de plus à ce que nous voulons illustrer, ce calcul ne sera pas effectué ici.

Toutefois, lorsque $E_f = E_i$, le coefficient

$$c_f \equiv \frac{v_{fi}}{E_i - E_f} \quad 5.15$$

du développement 5.11, et présent dans les expressions de la densité de courant de probabilité, devient indéterminé sans être infini⁹. Il s'agit d'une situation de résonance.

À l'instar des pendules couplées, tout couplage entre deux états de même énergie fait balancer l'énergie du système entier d'un état vers l'autre avec une fréquence proportionnelle à l'intensité du couplage. On peut s'en convaincre facilement à partir de la formule de Rabi¹⁰. Cette équation montre que lorsque $E_f = E_i$, la probabilité de transition entre les états i et f , donnée ici par $c_f c_f^*$, (plus exactement la probabilité de trouver le système dans l'état ψ_f) ne devient pas infinie. Elle est donnée par

$$c_f c_f^* = \sin^2 \left[\frac{\sqrt{v_{if} v_{if}^*} t}{\hbar} \right] \quad 5.16$$

Il s'agit là d'une modulation temporelle qui ne dépasse jamais l'unité.

En résumé, nous avons montré que la définition donnée à la densité de courant de probabilité *entre états* par John Bardeen, est mathématiquement cohérente mais physiquement incorrecte. De plus, sans utiliser les approximations faites par lui-même, nous avons établi une relation entre l'amplitude de probabilité de transition et la densité de courant de probabilité.

5.2 SUR L'EFFET TUNNEL DANS LES FILMS ORGANIQUES MONOMOLÉCULAIRES

À propos de la conduction électronique de couches monomoléculaires d'acides gras dans les jonctions MIM, une abondante littérature suppose que l'effet tunnel est le mécanisme de conduction prédominant¹¹⁻⁴¹. Conclusion en profond désaccord avec nos résultats et interprétations. L'objectif de la présente section est donc de discuter la possibilité d'une "réconciliation" entre les conclusions de ces études et les nôtres.

Dans la littérature, l'argument de poids le plus souvent invoqué concerne la dépendance exponentielle de la conductivité en fonction de la *longueur de chaîne* des acides gras. Or, par le "retrait" de quelques molécules seulement, l'analyse du chapitre précédent montre que le plus petit pore dans une telle couche monomoléculaire affecte profondément la nature de la conduction électronique.

Dans toutes les études antérieures à la nôtre et confirmant la manifestation de l'effet tunnel, les auteurs ne précisent pas comment il se sont assurés de l'absence de pores ou "filaments" métalliques de dimensions moléculaires. Répétons-le, nous croyons que le facteur de qualité agit en tant que paramètre révélateur de l'intégrité des couches monomoléculaires.

De plus, parce que la résistance d'une jonction sans monocouche est très faible vis-à-vis la résistance d'une jonction avec monocouche, plusieurs chercheurs considèrent que l'influence de la couche d'oxyde natif est négligeable.

Tel que vu lors de la présentation du modèle standard, à cause de la forte non linéarité de la dépendance de la résistance des jonctions MIM à effet tunnel envers la séparation interélectrode, négliger l'influence de la couche d'oxyde nous semble trop audacieux. Tout au long de nos travaux, nous évitons cette approche. À partir des équations du modèle standard, pour une barrière type de 1 eV, la conductance décroît d'un ordre de grandeur lorsque la séparation interélectrode s'accroît de seulement 2,25 Å. Une jonction qui voit sa séparation interélectrode doubler, en s'accroissant de l'épaisseur d'une couche monomoléculaire (≈ 30 Å) subit une diminution de conductivité d'environ 15 ordres de grandeur.

Soulignons-le, *nos résultats n'invalident pas la possibilité d'observer l'effet tunnel dans les couches monomoléculaires*. Seulement, une fois la couche monomoléculaire déposée sur une électrode d'aluminium sur laquelle il y a un film d'oxyde natif, la traversée de la bicouche AlO_x/C_n (A ou LB:1) par effet tunnel n'apparaît pas possible. Sans couche d'oxyde, les calculs du chapitre précédent conduisent à une épaisseur limite, celle donnant une conductivité du même ordre de grandeur que celle des meilleurs isolants, se situant entre 30 et 70 Å.

Finalement, à propos de la microscopie par effet tunnel électronique, le mécanisme de conduction à l'origine de la formation d'image de couches organiques monomoléculaires est toujours controversé. La nature de la conduction de volume dans les couches organiques reste incertaine⁴²⁻⁴⁵.

5.2.1 Modèle des chemins métalliques

Pour expliquer certaines caractéristiques électriques des jonctions MIM, certains auteurs font allusion aux défauts structuraux des couches monomoléculaires⁴⁶⁻⁵⁷.

À ce propos, l'observation d'une dépendance exponentielle de la densité de pores en fonction du nombre de couches monomoléculaires a déjà été rapportée^{58,59}.

À cause de la cohésion interne des couches monomoléculaires grandissante en fonction de la longueur de chaîne, il semble raisonnable de supposer que *même pour une seule couche monomoléculaire*, la densité de pores suit une loi naturellement exponentielle vis-à-vis son épaisseur. Ainsi, nous écrivons

$$n = n(s_f) = \kappa_n e^{-s_f/\delta_n} \quad 5.17$$

Les paramètres κ et δ sont, respectivement, le facteur pré-exponentiel et la distance caractéristique des décroissances exponentielles.

Une modélisation de la conductivité apparente d'une monocouche poreuse fondée sur une telle relation conduit à une *décroissance exponentielle de la conductivité qui peut laisser croire que l'effet tunnel est le mécanisme de conduction dominant*.

En fonction de la nature des couches monomoléculaires, la littérature⁶⁰⁻⁶³ rapporte une densité de pores variant de 1 à 50 mm⁻². Une seule contribution⁶⁴ rapporte une densité de pores plus élevée: de l'ordre de quelques centaines par mm².

De plus, tel que supposé ci-dessus, Bourgoïn, Palacin et Vandevyver⁶⁵ rapportent une décroissance de la densité de pores en fonction de la longueur de chaîne des acides gras.

On sait que la conductivité métallique des filaments conducteurs diminue lorsque le diamètre de ceux-ci fait de même. Cette explication fut utilisée pour la première fois en 1901, par J. J. Thomson⁶⁶, pour comprendre la conductivité des films et fils minces. Nous y reviendrons.

Or, toujours pour des raisons de cohésion interne des couches monomoléculaires, il semble raisonnable de concevoir que la taille des pores diminue lorsque la longueur de chaîne augmente. Cet effet se combine au précédent, c'est-à-dire la décroissance de la densité de pores, et accentue la non linéarité de la conductivité apparente. Éventuellement, *cette dépendance non linéaire peut se ramener à une relation exponentielle et peut laisser croire à la manifestation de l'effet tunnel*.

Puisqu'on ne possède pas d'information à propos de la taille des pores en fonction de la longueur de chaîne, il semble naturel de supposer, qu'ici aussi, une relation exponentielle relie ces paramètres.

$$d = d(s_f) = \kappa_d e^{-s_f/\delta_d} \quad 5.18$$

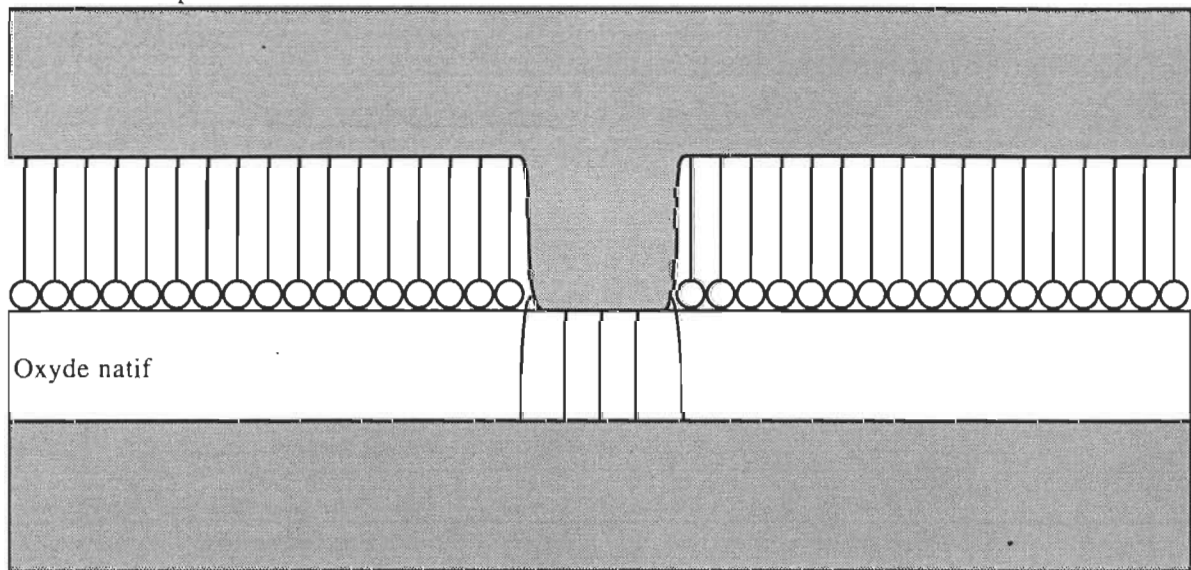
À propos de la taille des pores, les données sont plutôt incertaines. La littérature rapporte des valeurs de moins de $0,03 \mu\text{m}$ jusqu'à plus de $1 \mu\text{m}$ ⁶⁷⁻⁷².

Il est fort probable que des pores de très petites dimensions existent aussi, mais qu'ils soient très difficiles à mettre en évidence.

Compte tenu du rapport longueur sur diamètre, en réalité, les pores ressemblent beaucoup plus à des disques métalliques qu'à des filaments. Toutefois, nous le verrons bientôt, parce que dans le contexte qui nous intéresse la conductivité est essentiellement dominé par ce qui se passe sur la paroi latérale de ces chemins conducteurs, parler en terme de disques ou filaments conducteurs ne change rien.

Dans les sections qui suivent, nous exposons un développement formel des idées ci-dessus. *Ce développement mène à une formulation qui reproduit la conductivité typique de l'effet tunnel.* Toutefois, notre intention n'est pas de présenter un modèle sophistiqué. Simplement, il s'agit de reprendre le modèle de la monocouche poreuse du chapitre précédent et de voir si, *via* un ajustement paramétrique, la valeur des paramètres comme la densité de pores, leur taille, *et cetera* qu'on en tire est physiquement réaliste.

Électrode complémentaire



Électrode de base

Figure 5.1 Modèle de pore et chemin conducteur

Toutefois, avant de passer à ce développement formel, il convient de faire une brève revue de littérature à propos de la conductivité des jonctions concernées: les jonctions MIM à couches monomoléculaires lipidiques.

5.2.2 Revue de littérature

À des fins d'uniformité, et pour faciliter la comparaison entre les résultats, la longueur des chaînes n'est pas celle fournie par les auteurs. Elle est normalisée à l'aide de l'équation 3.6.

$$s_f = 1,953 + 1,268n \quad 3.6$$

À propos de la conductivité, le tableau 5.1 montre l'ensemble des données disponibles⁷³. La compilation est faite par ordre chronologique inverse. Le lecteur est référé au tableau 5.2 pour les notes explicatives.

Les représentations graphiques de ces données se trouvent aux figures 5.2 à 5.4. La figure 5.2 concerne la compilation des mesures faites à TP.

Tableau 5.1 *Logarithme de la conductivité exprimée en S/cm rapporté par la littérature*

Longueur de chaîne (Å)	Kuhn Note 1	Sugi		Yamamoto Note 3	Polymeropoulos		Polymero. Note 5
		Note 2a	Note 2b		Note 4a	Note 4b	
10.8							-11.1
12.1							-12.2
19.7					-10.2	-11.1	-11.0
21.0							
22.2	-15.3	-17.8	-19.1		-11.9	-12.4	-12.1
23.5							
24.8	-16.2	-19.6	-20.5	-15.6	-13.5	-13.1	
26.0							
27.3	-17.1	-21.1	-22.2	-16.1	-14.7	-14.6	
28.6							
29.8	-17.9	-22.2	-23.1	-16.7		-15.5	
31.1						-16.4	
32.4							

Longueur de chaîne (Å)	Polymero. Note 5	Polymeropoulos			Sugi Note 7	Mann	
		Note 6a	Note 6b	Note 6c		Note 8a	Note 8b
10.8	-11.1						
12.1	-12.4						
19.7	-11.1						
21.0							
22.2	-12.4	-11.9	-12.8	-9.5	-14.9		
23.5							
24.8		-13.5	-13.8	-10.5	-15.7	-12.7	-13.2
26.0						-13.2	
27.3		-14.7	-15.7	-11.5	-17.0	-13.8	-14.2
28.6						-14.2	
29.8						-14.6	-15.2
31.1							
32.4							

Tableau 5.2

Explications des notes du tableau 5.1

Notes	Référence	Remarques ⁷⁴
1	H. Kuhn <i>J. Photochem.</i> 10 , 111 (1979)	•Al(/AlOx)/monocouches(LB:7)/Al •Mesures effectuées à 77 K
2a 2b	M. Sugi, S. Iizima <i>Appl. Phys.Lett.</i> 34 , 290 (1979)	•Al(/AlOx)/monocouche(LB)/Al •Conductivité mesurée à TP •Conductivité mesurée à 77 K
3	N. Yamamoto, T. Ohnishi, M Hatakeyama, H. Tsubomura <i>Bull. Chem. Soc Jap.</i> 51 , 3462 (1978)	•Al(/AlOx)/monocouche(LB)/Al •Mesures faites à TP
4a 4b	E. E. Polymeropoulos, J. Sagiv <i>J. Chem. Phys.</i> 69 , 1836 (1978)	•Al(/AlOx)/monocouche/Al •Conductivité de films Langmuir-Blodgett à TP. •Conductivité de films auto-adsorbés à 77 K.
5	E. E. Polymeropoulos <i>Solid State Comm.</i> 28 , 883 (1978)	•Al(/AlOx)/monocouche(A)/Pb •Mesures faites à 77 K •Ces deux séries de mesures sont indépendantes.
6a 6b 6c	E. E. Polymeropoulos <i>J. Appl. Phys.</i> 48 , 2404 (1977)	•Mesures faites à TP •Jonctions Al/AlOx/monocouche(LB)/Al •Jonctions Al/AlOx/monocouche(LB)/Au •Jonctions Al/AlOx/monocouche(LB)/Mg
7	M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima <i>Appl. Phys. Lett.</i> 27 , 559 (1975)	•Al(/AlOx)/monocouches(LB:7)/Al •Mesures faites à 77 K
8a 8b	B. Mann, H. Kuhn, L. v. Szentpály <i>Chem. Phys. Lett.</i> 8 , 82 (1971) [voir aussi B. Mann, H. Kuhn, <i>J. Appl. Phys.</i> 42 , 4398 (1971)]	•Al(/AlOx)/monocouche(LB:1)/Hg •Les auteurs ont effectué une correction sur la conductivité mesurée pour extraire la conductivité tunnel. Ici nous ne présentons que la conductivité mesurée. •Conductivité à TP •Conductivité à -35 °C

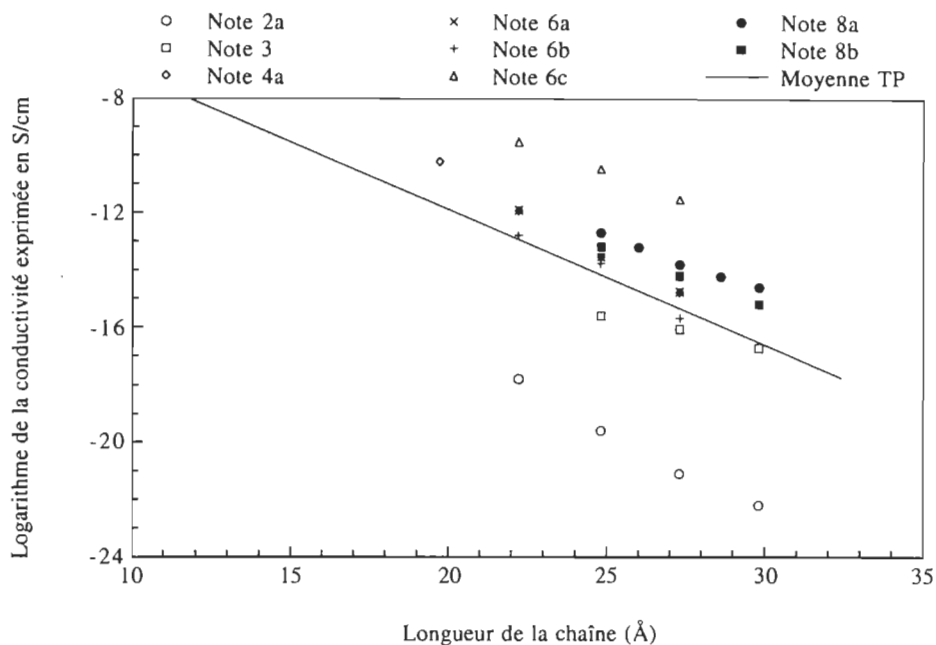


Figure 5.2 *Compilation des données obtenues à TP (les données de la note 8b ont été prises en compte)*

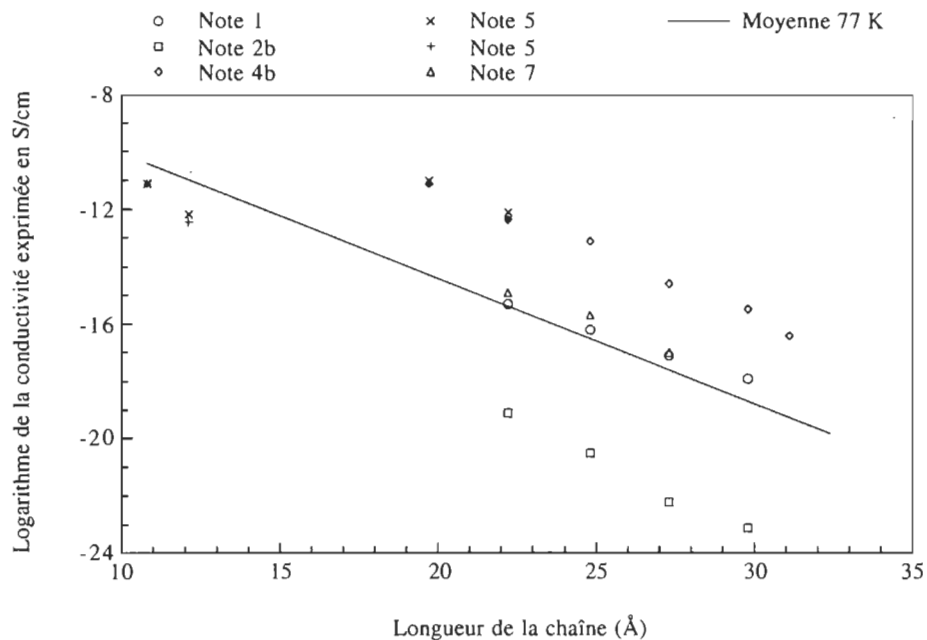


Figure 5.3 *Compilation des données obtenues à 77 K (les données de la note 5 ne sont pas prises en compte pour le calcul du comportement moyen)*

Sans inclure les données de la note 8b, avec les mêmes unités que celles du graphique, la courbe «Moyenne TP» est représentée par

$$\log(\sigma) = -2,453 - 0,472s_o \tag{5.19}$$

La figure 5.3 concerne la compilation des mesures faites à 77 K.

Les données de la note 5 se démarquent considérablement de l'ensemble des données. Sans en tenir compte, avec les mêmes unités que celles du graphique, la courbe «Moyenne 77 K» est représentée par

$$\log(\sigma) = -5,672 - 0,437s_o \tag{5.20}$$

La figure 5.4 concerne la compilation de l'ensemble des données.

Sans inclure les données de la note 5 seulement, avec les mêmes unités que celles du graphique, la courbe «Moyenne globale» est représentée par

$$\log(\sigma) = -3,611 - 0,454s_o \tag{5.21}$$

Les points essentiels de la revue de littérature étant pris en compte, dans les paragraphes qui viennent, nous reprenons la suite du développement du modèle des filaments conducteurs.

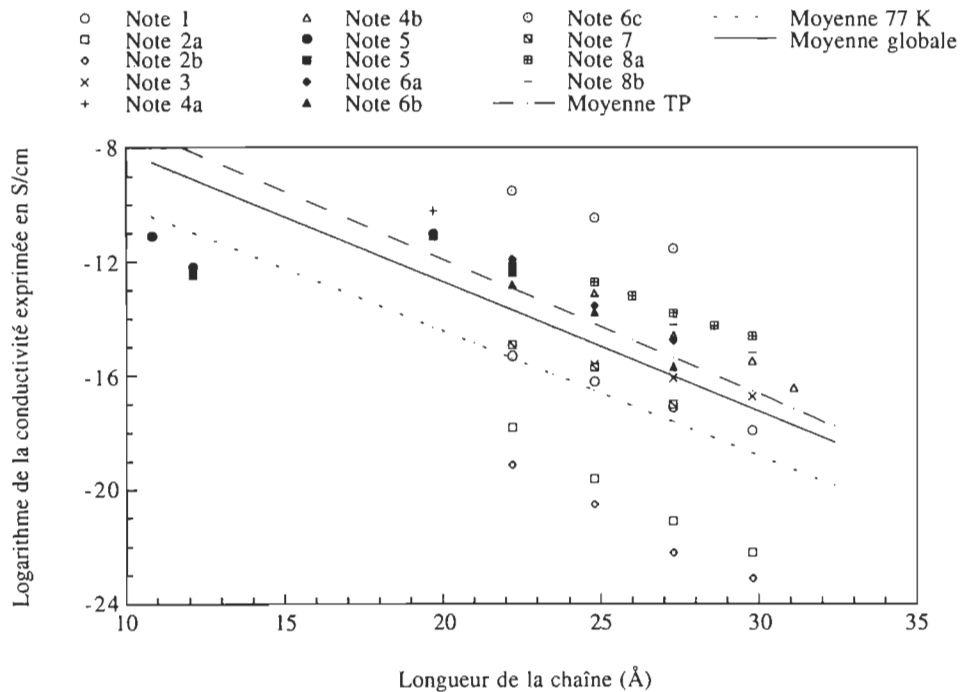


Figure 5.4 Compilation de l'ensemble des données

5.2.3 Conductivité des filaments métalliques étroits

La conductivité des filaments métalliques étroits découle du modèle de Drude-Lorentz-Sommerfeld⁷⁵ pour les pièces métalliques massives.

$$\sigma_v = \rho \frac{q^2 \ell}{m_e v_F} \quad 5.22$$

Ici, ρ représente la densité d'électrons libres. C'est *via* le libre parcours moyen que ce modèle s'adapte au contexte des filaments métalliques étroits. Ces derniers sont conceptualisés comme des tubes.

Lorsque le diamètre de ceux-ci est largement supérieur au libre parcours moyen, c'est la conductivité de volume qui limite la conduction. *A contrario*, lorsque le diamètre devient petit vis-à-vis le libre parcours moyen, la marche des électrons est entravée par les réflexions sur la paroi du filament. Plus la taille du conducteur est petite, plus la conductivité est faible.

De plus, en fonction de la rugosité des interfaces impliquées dans les processus de réflexion, celle-ci a toujours un caractère plus ou moins diffus. Dans le formalisme, le paramètre p est introduit pour tenir compte de ce phénomène. Pour une réflexion totalement spéculaire, $p = 1$ tandis que pour le cas totalement diffus, $p = 0$. Ainsi, il est possible d'exprimer la conductivité des filaments en terme de conductivité volumique^{76,77}.

$$\sigma_{fil} = \frac{1+p}{1-p} \frac{d}{\ell} \sigma_v \quad 5.23$$

Afin d'éviter l'incorporation d'un trop grand nombre de paramètres dans notre formulation, nous assumons une réflexion totalement diffuse. La plupart du temps, cette hypothèse est justifiée. À propos de la conductivité des pores métalliques nous écrivons

$$\sigma_p = \rho \frac{q^2 d}{m_e v_F} \quad 5.24$$

À cause de la raréfaction du gaz de phonons, à basse température le libre parcours moyen des métaux s'accroît. Dans le contexte d'une conductivité limitée par la taille des filaments conducteurs, à une température suffisamment basse la conductivité des filaments devient indépendante de la température.

Ce comportement est similaire à l'effet tunnel et soulève une mise en garde. En effet, si pour mettre en évidence la manifestation de l'effet tunnel, seulement l'effet de la température est considéré, l'indépendance de la conductivité peut laisser croire, à tort, à la démonstration de l'effet tunnel.

Si, comme pour les études rapportées ci-dessus, le métal de l'électrode complémentaire n'est pas à l'état supraconducteur, pour chaque pore la conductance est influencée par deux mécanismes de conduction en série: la conductivité métallique du pore et la conductivité tunnel associée à la traversée de la couche d'oxyde. Donc

$$\frac{1}{G_i} = \frac{1}{G_{pi}} + \frac{1}{G_{oi}} \quad 5.27$$

Comme le courant tunnel est essentiellement localisé au voisinage immédiat du pore, en première approximation, la taille du «chemin tunnel» est identifiée à celle du pore. Ainsi,

$$G_{pi} = \sigma_{pi} \frac{A_i}{s_{pi}} \quad \text{et} \quad G_{oi} = \sigma_{oi} \frac{A_i}{s_{oi}} \quad 5.28$$

En supposant des pores cylindriques

$$A_i = \frac{\pi}{4} d_i^2 \quad \text{et} \quad s_p \equiv s_f \quad 5.29$$

Pour ne pas alourdir indûment le formalisme, comme fait à propos de la conductivité des pores, la conductivité associée à l'effet tunnel est traitée comme une constante. À juste titre, afin de reproduire ce qu'ont fait les auteurs des études citées précédemment, ici *on ne s'intéresse qu'à l'influence de la longueur de chaîne: s_f ou n* . Il n'est donc pas nécessaire d'explicitier la relation entre la conductivité et la séparation interélectrode. Issu de l'ajustement paramétrique, la vraisemblance du lien entre l'épaisseur de la couche et la conductivité est contrôlée *a posteriori*.

Pour s'affranchir du manque d'information à propos de la statistique de distribution sur la taille des pores, on conçoit le «pore effectif». En conservant le nombre total de pores, nous imaginons que tous les pores sont identiques à un pore effectif qui maintient la conductance globale de la jonction. De cette façon,

$$G_J = N G_{eff} \quad \text{ou} \quad G'_J = n G_{eff} \quad 5.30$$

Il est simple d'obtenir la relation de la conductance spécifique.

$$G'_J = n d^2 \frac{\pi}{4} \frac{1}{\frac{s_f \left[\frac{s_o}{s_f} + \frac{\sigma_o}{\sigma_p} \right]}{\sigma_o \left[s_f + \frac{\sigma_o}{\sigma_p} \right]}} \quad 5.31$$

Répetons-le, pour faire comme les auteurs des études ci-dessus, *la conductivité est exprimée ici en fonction de la longueur de chaîne des acides gras; pas en fonction de la*

séparation interélectrode. Certes, à cette conductance correspond une conductivité *apparente*.

$$\sigma_{app} \equiv s_f \frac{G_J}{A_J} = s_f G'_J \quad 5.32$$

d'où

$$\sigma_{app} = nd^2 \frac{\pi}{4} \frac{\sigma_o}{\left[\frac{s_o}{s_f} + \frac{\sigma_o}{\sigma_p} \right]} \quad 5.33$$

Nous l'avons vu, selon qu'on a affaire à des pores "larges" ou "étroits", on aboutit à deux expressions pour la conductivité des chemins conducteurs.

5.2.4.1 Pores larges $d \gg \ell$

Dans ce cas, à température fixe, la conductivité est une constante et le libre parcours moyen est traité comme tel.

$$\sigma_p = \rho \frac{q^2}{m_e} \frac{\ell}{v_F} \quad 5.34$$

et

$$\sigma_{app} = nd^2 \frac{\pi}{4} \frac{\sigma_o}{\left[\frac{s_o}{s_f} + \sigma_o \frac{m_e v_F}{\rho q^2 \ell} \right]} \quad 5.35$$

À propos de la densité et de la taille des pores, les équations 5.17 et 5.18 conduisent à

$$\sigma_{app} = \kappa_n \kappa_d^2 \frac{\pi}{4} \exp\left[-\left(\frac{1}{\delta_n} + \frac{2}{\delta_d}\right)s_f\right] \frac{\sigma_o}{\left[\frac{s_o}{s_f} + \sigma_o \frac{m_e v_F}{\rho q^2 \ell} \right]} \quad 5.36$$

5.2.4.2 Pores étroits $d \ll \ell$

Ici, le libre parcours moyen est défini par la taille des pores. Un abaissement de température reste sans effets.

$$\sigma_p = \rho \frac{q^2}{m_e} \frac{d}{v_F} \quad 5.37$$

et

$$\sigma_{app} = nd^2 \frac{\pi}{4} \frac{\sigma_o}{\left[\frac{s_o}{s_f} + \sigma_o \frac{m_e v_F}{\rho q^2 d} \right]} \quad 5.38$$

Cette fois, les équations 5.17 et 5.18 conduisent à

$$\sigma_{app} = \kappa_n \kappa_d^2 \frac{\pi}{4} \exp\left[-\left(\frac{1}{\delta_n} + \frac{2}{\delta_d}\right)s_f\right] \frac{\sigma_o}{\left[\frac{s_o}{s_f} + \sigma_o \frac{m_e v_F}{\rho q^2} \frac{1}{\kappa_d} \exp\left[\frac{s_f}{\delta_d}\right] \right]} \quad 5.39$$

5.2.5 Ajustements paramétriques

Cette section, illustre la validité du modèle des chemins conducteurs. Elle montre que ce modèle s'ajuste aussi bien sinon mieux que le modèle standard de l'effet tunnel. Nous en concluons que l'interprétation usuelle de la décroissance exponentielle en terme d'effet tunnel dans les couches organiques monomoléculaires n'est pas la seule explication possible. C'est la "réconciliation" évoquée au début de la section 5.2.

Il est important de préciser que pour la recherche des paramètres optimums, lors des ajustements paramétriques, nous avons employé un algorithme⁸¹ d'ajustement qui offre l'opportunité de préciser les dérivées partielles de la forme logarithmique des équations 5.36 et 5.39 par rapport à chacun des paramètres. Cette façon de faire guide le logiciel dans sa recherche des moindres carrés. Au lieu de déterminer plus ou moins aléatoirement comment varient les paramètres, nous avons l'opportunité d'imposer le tracé du meilleur chemin.

Les figures suivantes montrent le résultat des meilleurs ajustements paramétriques obtenus aux données de la littérature de la section 5.2.2. Les résultats numériques sont compilés au tableau 5.4.

La figure 5.5 concerne l'ajustement du modèle standard. Les points représentent le comportement moyen tel que décrit par les équations «Moyenne» concernées, tandis que les courbes ont été obtenues par ajustement paramétrique à partir de l'équation «maîtresse» du modèle standard: l'équation 2.59.

La figure 5.6 concerne l'ajustement du modèle des filaments conducteurs. L'ajustement à TP concerne le cas des pores, ou filaments, larges tandis que l'ajustement à 77 K concerne le cas des pores étroits.

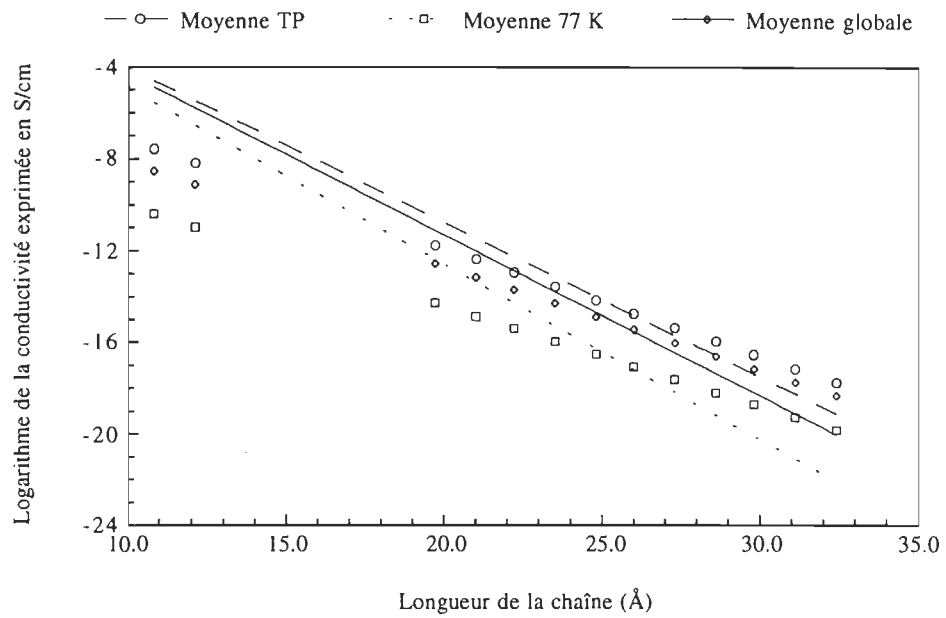


Figure 5.5 Résultats de l'ajustement paramétrique selon le modèle standard

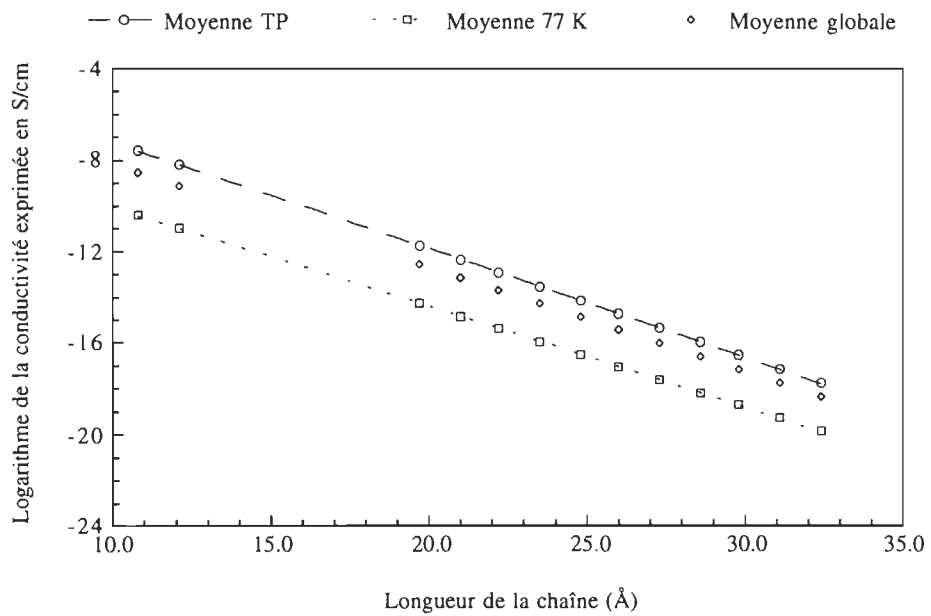


Figure 5.6 Résultats de l'ajustement paramétrique selon le modèle des chemins conducteurs

Le modèle de l'effet tunnel s'ajuste aux deux ensembles de données: TP et 77K. Cependant, pour les données à 77 K, ce modèle s'ajuste moins favorablement. Quoique quelque peu élevée, la hauteur de barrière qu'on en déduit demeure raisonnable.

Tableau 5.4 Compilation des valeurs déterminées par ajustements paramétriques du modèle des pores

Modèle	Paramètres	Données	
		TP ($\ell \approx 200 \text{ \AA}$)	77 K ($\ell \approx 2000 \text{ \AA}$)
Tunnel	U_{eff} (eV)	2,28	2,96
	r	0,89742	0,62501
Pores larges $d > \ell$ $\sigma_d = \text{Cte}$	κ_n (mm ⁻²)	$2,7 \times 10^6$	Valeur négative!
	κ_d (Å)	$9,50 \times 10^5$	
	$\log(\sigma_o/\text{Scm}^{-1})$	-6,1	Valeur négative!
	δ_n (Å)	2,1	
	δ_d (Å)	3,1	
	s_o (Å)	33	
	r	0,999972	
Pores étroits $d < \ell$, $\sigma_d \neq \text{Cte}$	κ_n (cm ⁻²)		$1,7 \times 10^5$
	κ_d (Å)		$1,6 \times 10^5$
	$\log(\sigma_o/\text{Scm}^{-1})$		-6,0
	δ_n (Å)		2,1
	δ_d (Å)		3,1
	s_o (Å)	Valeur négative!	33
	r		0,999972

Le modèle des filaments larges aboutit à une solution physiquement inacceptable pour les données à 77 K, tandis que le modèle des filaments étroits aboutit à une telle situation pour les données à TP. Ainsi, un diamètre effectif de l'ordre de 500 Å semble représentatif de la réalité (section 5.2.3).

Concernant la couche d'oxyde, de la figure 2.12, on constate que les valeurs de la conductivité et de l'épaisseur sont réalistes à l'égard du modèle standard. De plus la hauteur de barrière qu'on en déduit est très près de ce que nous avons nous mêmes trouvé: au alentour de 0,5 eV (équation 4.32)

Finalement, les facteurs pré-exponentiels caractéristiques ne représentent pas la véritable densité de pores! Il faut tenir compte de la décroissance dans son entier. Que ce soit à propos des filaments larges à TP, ou des filaments étroits à 77 K, la densité de pores diminue de 50 à 1 mm⁻² lorsque s_f passe approximativement de 23 à 32 Å.

Certes, les calculs présentés ici n'ont pas valeur de preuve. Le grand nombre de paramètres autorise des solutions non univoques. Toutefois, les conditions présentées au tableau 5.4 représentent des solutions réalistes et, *a priori*, difficiles à rejeter. Nous en concluons que l'interprétation usuelle de la décroissance exponentielle de la conductivité en terme d'effet tunnel n'est pas la seule possible. Bref, la question de l'effet tunnel dans les films organiques monomoléculaires demeure un sujet ouvert et certaines conclusions importantes rapportées par la littérature ont besoin d'investigations supplémentaires.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 5

- 1 T. E. Feuchtwang, dans *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*, Springer-Verlag (Éd.: T. Wolfram), Berlin (1978)
- 2 T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, J. Schmit, *Surf. Sci.* **75**, 401 (1978)
- 3 T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, D. Nagy, *Surf. Sci.* **75**, 478 (1978)
- 4 L. M. Falicov, *J. Superconductivity* **4**, 331 (1991)
- 5 E. Tekman, *Phys. Rev B* **46**, 4938 (1992)
- 6 J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961)
- 7 E. Burstein, S. Lundqvist (Éd.) *Tunneling Phenomena in Solids*, Plenum Press, New York (1969)
- 8 E. Chpolski, *Physique atomique* MIR, Moscou (1978)
- 9 E. Chpolski, *Physique atomique* MIR, Moscou (1978)
- 10 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Herman, Paris (1977)
- 11 J. L. Miles, H. O. McMahon, *J. Appl. Phys.* **32**, 1176 (1961)
- 12 R. M. Handy, L. C. Scala, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 109 (1966)
- 13 S. Horiuchi, J. Yamaguchi, K. Naito, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci.* **115**, 634 (1968)
- 14 W. H. Simpson, P. J. Reucroft, *Thin Solid Films* **6**, 1647 (1970)
- 15 B. Mann, H. Kuhn, L. v. Szentpály, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 82 (1971)
- 16 B. Mann, H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971)
- 17 A. Léger, J. Klein, M. Bélin, D. Défourneau, *Thin Solid Films* **8**, R51 (1971)
- 18 H. Kuhn, *Chem. Phys. Lipids.* **8**, 401 (1972)
- 19 K. H. Gundlach, J. Kadlec, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 293 (1974)
- 20 W. L. Procarione, J. W. Kauffman, *Chem. Phys. Lipids* **12**, 251 (1974)
- 21 M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 163 (1977)
- 22 E. E. Polymeropoulos, *J. Appl. Phys.* **48**, 2404 (1977)

- 23 E. E. Polymeropoulos, *Solid State Commun.* **28**, 883 (1978)
- 24 E. E. Polymeropoulos, D. Möbius, H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **68**, 3918 (1978)
- 25 E. E. Polymeropoulos, J. Sagiv, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1836 (1978)
- 26 N. Yamamoto, T. Ohnishi, M. Hatakeyama, H. Tsubomora, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 3462 (1978)
- 27 M. A. Careem, R. M. Hill, *Thin Solid Films* **51**, 363 (1978)
- 28 M. Sugi, S. Iizima, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 290 (1979)
- 29 H. Kuhn, *J. Photochem.* **10**, 111 (1979)
- 30 D. Möbius, *Acc. Chem. Res.* **14**, 63 (1981)
- 31 R. H. Tredgold, C. S. Winter, *J. Phys D: Appl. Phys.* **14**, L185 (1981)
- 32 G. L. Larkins jr., E. D. Thompson, E. Ortiz, C. W. Burkhart, J. B. Lando, *Thin Solid Films* **99**, 277 (1983)
- 33 D. M. Taylor, M. G. B. Mahboudian-Jones, *Thin Solid Films* **99**, 149 (1983)
- 34 J. A. Barwell, J. R. Bolton, *Photochem. Photobiol.* **40**, 319 (1984)
- 35 V. R. Gakel, S. G. Yudin, V. S. Doroshenko, N. N. Davydova, A. A. Ovchinnikov (Éd.), *Elektron. Org. Mater.* Nauka, Moscou (1985)
- 36 J. Lipkowski, Cl. Buess-Herman, J. P. Lambert, L. Gierst, *J. Electroanal. Chem.* **202**, 169 (1986)
- 37 D. P. E. Smith, A. Bryant, C. F. Quate, J. P. Rabe, Ch. Gerber, J. D. Swalen, *Proc. Natl. Acad. Sci USA.* **84**, 969 (1987)
- 38 C. Okazaki, S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, L2031 (1989)
- 39 H. Fuchs, S. Akari, K. Dransfeld, *Z. Phys. B* **80**, 389 (1990)
- 40 K. J. Donovan, R. Paradiso, K. Scott, R. V. Sudiwala, E. G. Wilson, R. Bonnett, R. F. Wilkins, D. A. Batzel, T. R. Clark, M. E. Kenny, *Thin Solid Films* **210/211**, 253 (1992)
- 41 Y. H. Yeo, G. C. McGonigal, K. Yacoboski, C. X. Guo, D. J. Thomson, *J. Phys. Chem.* **90**, 6110 (1992)
- 42 A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York (1991)

- 43 S. Chiang, dans *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer-Verlag, (Éd.: H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger), Berlin (1992)
- 44 W. M. Heckl, *Thin Solid Films* **210/211**, 640 (1992)
- 45 H. Fuchs, L. F. Chi, L. M. Eng, K. Graf, *Thin Solid Films* **210/211**, 655 (1992)
- 46 R. H. Tredgold, C. S. Winter, *J. Phys D: Appl. Phys.* **14**, L185 (1981)
- 47 R. H. Tredgold, C. S. Winter, *J. Phys D: Appl. Phys.* **15**, L55 (1982)
- 48 R. H. Tredgold, A. J. Vickers, R. A. Allen, *J. Phys D: Appl. Phys.* **17**, L5 (1984)
- 49 S. Hao, B. H. Boltt, D. Meleville, *Thin Solid Films* **132**, 63 (1985)
- 50 N. R. Couch, C. M. Montgomery, R. Jones, *Thin Solid Films* **135**, 173 (1986)
- 51 N. R. Couch, B. Movaghar, I. R. Girling, *Solid State Comm.* **59**, 7 (1986)
- 52 I. R. Peterson, *J. Molec Electron.* **3**, 103 (1987)
- 53 P. Lesieur, A. Barraud, M. Vandevyver, *Thin Solid Films* **152**, 155 (1987)
- 54 M. Iwamoto, S-i Shidoh, T. Kubota, M. Sekine, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 1825 (1988)
- 55 H. Matsuda, K Sakai, H. Kawada, K. Eguchi, T. Nakagiri, *J. Molec. Electron.* **5**, 107 (1989)
- 56 J. P. Bourgoïn, S. Palacin, M. Vandevyver, A. Baraud, *Thin Solid Films* **178**, 499 (1989)
- 57 H. Matsuda, H. Kawada, K. Takimoto, Y. Morikawa, K. Eguchi, T. Nakagiri, *Thin Solid Films* **178**, 505 (1989)
- 58 H. Matsuda, K Sakai, H. Kawada, K. Eguchi, T. Nakagiri, *J. Molec. Electron.* **5**, 107 (1989)
- 59 H. Matsuda, H. Kawada, K. Takimoto, Y. Morikawa, K. Eguchi, T. Nakagiri, *Thin Solid Films* **178**, 505 (1989)
- 60 N. R. Couch, C. M. Montgomery, R. Jones, *Thin Solid Films* **135**, 173 (1986)
- 61 I. R. Peterson, *J. Molec Electron.* **3**, 103 (1987)
- 62 H. Matsuda, K Sakai, H. Kawada, K. Eguchi, T. Nakagiri, *J. Molec. Electron.* **5**, 107 (1989)

- 63 S. Yamada, F. Ishino, K. Matsushita, T. Nakadaira, M. Kiato, *Thin Solid Films* **208**, 145 (1992)
- 64 M. Iwamoto, S-i Shidoh, T. Kubota, M. Sekine, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 1825 (1988)
- 65 J. P. Bourgoin, S. Palacin, M. Vandevyver, A. Barraud, *Thin Solid Films* **178**, 499 (1989)
- 66 J. J. Thomson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **11**, 120 (1901)
- 67 S. Hao, B. H. Bolt, D. Meleville, *Thin Solid Films* **132**, 63 (1985)
- 68 N. R. Couch, C. M. Montgomery, R. Jones, *Thin Solid Films* **135**, 173 (1986)
- 69 I. R. Peterson, *J. Molec Electron.* **3**, 103 (1987)
- 70 M. Iwamoto, S-i Shidoh, T. Kubota, M. Sekine, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 1825 (1988)
- 71 H. Matsuda, K. Sakai, H. Kawada, K. Eguchi, T. Nakagiri, *J. Molec. Electron.* **5**, 107 (1989)
- 72 H. Fuchs, L. F. Chi, L. M. Eng, K. Graf, *Thin Solid Films* **210/211**, 655 (1992)
- 73 Les données recueillies se sont pas toujours tabulées. Parfois nous avons dû les extraire de graphiques.
- 74 Les parenthèses soulignent que les auteurs négligent la couche d'oxyde natif.
- 75 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ième} édition, Dunod Université, Paris (1983)
- 76 K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969)
- 77 R. B. Dingle, *Proc. Roy. Soc. London* **A201**, 545 (1950)
- 78 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ième} édition, Dunod Université, Paris (1983)
- 79 D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73^{ième} édition, CRC Press (1992-93)
- 80 A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. London* **A191**, 385 (1947)
- 81 Logiciel KaleidaGraph^{MC} (2.1) de la société Abelbeck Software

CHAPITRE 6

PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS

*Même si on est incapable de lire la partition,
on peut tout de même apprécier la musique.*
(Auteur Inconnu)

6.1 LA SETIP, UNE ALTERNATIVE À LA SETI?

Pour clore cette thèse, nous proposons une alternative à la SETI. Elle vise à contourner son inconvénient majeur; la sensibilité de l'effet tunnel à l'égard de l'épaisseur de la barrière de potentiel. Souhaitable dans le contexte de la microscopie par effet tunnel, cette sensibilité est pernicieuse pour la SETI. Nous le savons, si la séparation interélectrode devient trop importante, l'effet tunnel risque de ne plus être le mécanisme de conduction dominant. De cette sorte, il peut devenir impossible d'obtenir un spectre de qualité acceptable. Typiquement, le courant tunnel diminue d'un ordre de grandeur lorsque la barrière s'accroît de quelques ångströms seulement. C'est une conclusion importante de la présente thèse; *la distance caractéristique (équation 2.29) de l'effet tunnel électronique est trop petite pour être bien adaptée à l'investigation des couches monomoléculaires à l'aide de la SETI.*

Toutefois, telle qu'exposée au chapitre 2, l'analogie de l'effet tunnel électronique avec l'effet tunnel photonique est si étroit, qu'on peut se demander si les photons n'ont pas, eux aussi, la possibilité d'effectuer l'effet tunnel inélastique.

Si tel est le cas, en remplaçant les électrons par des photons on passe des ondes brogliennes aux ondes électromagnétiques. À ce changement de nature d'onde, est aussi associé un changement de longueur d'onde. Ainsi, pour les photons du spectre visible, on peut espérer un accroissement considérable de la distance caractéristique de l'effet tunnel. Typiquement, de 0,1 nm pour les électrons on passe à environ 0,1 µm pour les photons. C'est justement ce que montre l'expérience¹. De cette manière, même quelques couches monomoléculaires ne devraient pas représenter un obstacle majeur à l'effet tunnel photonique. Comme nous le verrons bientôt, ceci est d'autant plus vrai que la couche d'oxyde natif n'est, ni requise, ni un obstacle majeur à l'effet tunnel photonique.

Un autre avantage, contrairement à la SETI, il est nullement nécessaire de "refroidir les photons" jusqu'aux températures cryogéniques. Ici, il ne s'agit plus d'une spectroscopie de seuil». C'est le degré de monochromaticité des photons incidents qui fixera la résolution spectrale. Finalement, concerné par une longueur d'onde plus grande, on s'attend à ce que l'éventuelle portée d'interaction inélastique des photons évanescents soit largement supérieure à celle des électrons. Dans ce contexte, la sélectivité "géométrique" évoquée à la section 4.3.3.7 ne doit pas avoir raison d'être.

Nous aurons une réponse positive à la possibilité de l'effet tunnel inélastique photonique si, comme pour les électrons, on parvient à montrer que les molécules peuvent agir en tant que centres de diffusion dynamique aussi pour les photons. En fait, il s'agit de montrer qu'une molécule en état de vibration peut être considérée comme un perturbateur dynamique imposant des déformations temporelles à l'indice de réfraction dans lequel baignent les photons évanescents; la barrière de potentiel ressentie par les photons (relation «mécanoptique», équation 2.35).

Somme toute, cette démonstration est assez simple. Ci-dessous, nous présentons deux formulations *phénoménologiques* de l'effet tunnel inélastique photonique. Il s'agit là de modèles élémentaires qui n'ont pas la prétention d'être, ni complets, ni détaillés. Ce travail est laissé à de futures investigations. Tout en mettant le lecteur sur la voie d'une

éventuelle modélisation plus précise, ici, notre principal objectif consiste à le convaincre de la possibilité de l'effet tunnel inélastique photonique. Bref, notre seule intention est d'avancer suffisamment d'arguments afin de démontrer que même si l'effet tunnel photonique *inélastique* n'est toujours pas expérimentalement démontré, il y a fort à parier qu'il s'agit tout de même d'une réalité physique.

D'un point de vue formel, plusieurs approches peuvent surgir. Par exemple, on peut développer la théorie à une échelle microscopique; sur la base des moment dipolaires moléculaires, ou encore par une modélisation à l'échelle macroscopique; *via* une modélisation de l'indice de réfraction. Nous exposons ces deux points de vue.

6.1.1 Approche microscopique

Nous savons que l'indice de réfraction trouve son origine dans la polarisabilité moléculaire². Par exemple, conjointement à la relation de Maxwell liant permittivité diélectrique et indice de réfraction, on a qu'à penser à la relation Clausius-Mosotti-Lorentz-Lorenz.

En général, les polarisabilités moléculaire et macroscopique sont assumées constantes. C'est le cadre de l'optique linéaire. Toutefois, il s'agit là d'une approximation. En effet, l'estimation parabolique du potentiel vibratoire n'est valable que pour des vibrations de petite amplitude. En se référant, par exemple, au potentiel Lennard-Jones³, on comprend que plus la distance interatomique d'une liaison chimique s'accroît, plus cette dernière devient facilement déformable. En conséquence, la polarisabilité associée est d'autant plus importante que la liaison effectue une vibration de grande élongation: ζ . Par conséquent, lorsqu'une molécule vibre avec suffisamment d'amplitude, la polarisabilité moléculaire change. C'est le contexte de l'optique non linéaire où de fortes intensités lumineuses sont nécessaires. De nos jours, les lasers commerciaux peuvent fournir l'intensité requise.

Dans le contexte de l'approche microscopique, les dipôles moléculaires agissent en tant que source de photons. Formellement, le moment dipolaire induit, l'antenne moléculaire émettrice de photons, est lié au champ circonvoisin à la molécule par

$$\mu = \alpha E \tag{6.1}$$

Or, *qu'il soit de nature évanescente ou propagative*, parce que le champ externe à la molécule est originaire d'une onde électromagnétique, ce champ électrique est modulé sinusoidalement. Nous pouvons donc écrire

$$\mu = \alpha \tilde{E} \cos(\omega_{rad} t) \tag{6.2}$$

Durant les vibrations moléculaires, la polarisabilité des liaisons chimiques oscille à la même fréquence que les vibrations concernées. Il s'agit donc d'un effet paramétrique.

En première approximation, c'est-à-dire pour des vibrations d'amplitude pas trop importantes, à partir d'une expansion en série de Taylor limité à deux termes, on peut décrire la polarisabilité par

$$\alpha \approx \alpha^{(o)} + (\partial_{\zeta}\alpha)\Delta\zeta = \alpha^{(o)} + (\partial_{\zeta}\alpha)\tilde{\Delta}\zeta \cos(\omega_{vib}t) \quad 6.3$$

Pour écrire la deuxième expression de 6.3, nous assumons implicitement que la vibration est harmonique. Ainsi, l'équation 6.2 devient

$$\mu = \alpha^{(o)}\tilde{E}\cos(\omega_{rad}t) + (\partial_{\zeta}\alpha)\tilde{\Delta}\zeta\tilde{E}\cos(\omega_{rad}t)\cos(\omega_{vib}t) \quad 6.4$$

Le deuxième terme du membre de droite décrit donc une modulation d'amplitude formée par la superposition de deux ondes de fréquence différente. Compte tenue de l'identité trigonométrique suivante

$$\cos(x)\cos(y) = \frac{1}{2}[\cos(x+y) + \cos(x-y)] \quad 6.5$$

L'équation 6.4 peut se réécrire comme suit

$$\mu = \alpha^{(o)}\tilde{E}\cos(\omega_{rad}t) + \frac{1}{2}(\partial_{\zeta}\alpha)\tilde{\Delta}\zeta\tilde{E}\{\cos[(\omega_{rad}+\omega_{vib})t] + \cos[(\omega_{rad}-\omega_{vib})t]\} \quad 6.6$$

On le voit bien, la modulation d'amplitude génère deux ondes lumineuses initialement absentes. La première onde a une fréquence plus élevée que celle de l'onde incidente et la seconde, plus basse. La première s'applique aux photons recevant de l'énergie d'un mode vibratoire tandis que l'autre concerne les photons en cédant.

On le comprend, ces processus de diffusion inélastique ne sont pas limités aux seuls photons réels: les photons propagatifs. Ils concernent aussi les photons évanescents ou virtuels. Parce que même pour les photons virtuels les molécules peuvent agir en tant que centre de diffusion dynamique, on peut donc parler d'effet tunnel inélastique photonique.

Le lecteur l'aura reconnu, les ondes nouvellement générées sont celles de la diffusion Raman; la diffusion inélastique de la lumière. Celle concernant le terme $\omega_{rad} - \omega_{vib}$ représente le processus Stokes tandis que celle contenant le terme $\omega_{rad} + \omega_{vib}$ décrit le processus anti-Stokes. Quant à lui, le premier terme de l'équation 6.6 décrit la diffusion élastique de la lumière: la diffusion Rayleigh.

En conclusion, comme pour les ondes brogliennes, que les oscillateurs moléculaires soient soumis à une onde propagative ou évanescente, en plus de diffuser (émettre) des photons de même fréquence que les photons incidents, ces oscillateurs ont la possibilité d'émettre des photons d'énergie différente. Essentiellement, c'est la non linéarité de l'élongation et la modulation temporelle, c'est-à-dire la perte d'homogénéité de l'espace et du temps, qui constituent l'origine physique des processus de diffusion inélastique.

6.1.2 Approche macroscopique

À cause du lien entre l'indice de réfraction et la polarisabilité, les vibrations moléculaires modulent, certes très légèrement et localement, l'indice de réfraction.

Dans le contexte d'une approche macroscopique, la figure 6.1 montre une configuration optique propice à l'observation de l'effet tunnel photonique. Cette mise en forme est isomorphe à celle des jonctions MIM. Ici, les électrodes sont remplacées par un matériau optiquement transparent de *haut* indice de réfraction tandis que la barrière est formée d'un autre matériau, cette fois de *bas* indice. C'est dans cette dernière zone que doivent se trouver les éventuelles molécules d'intérêt.

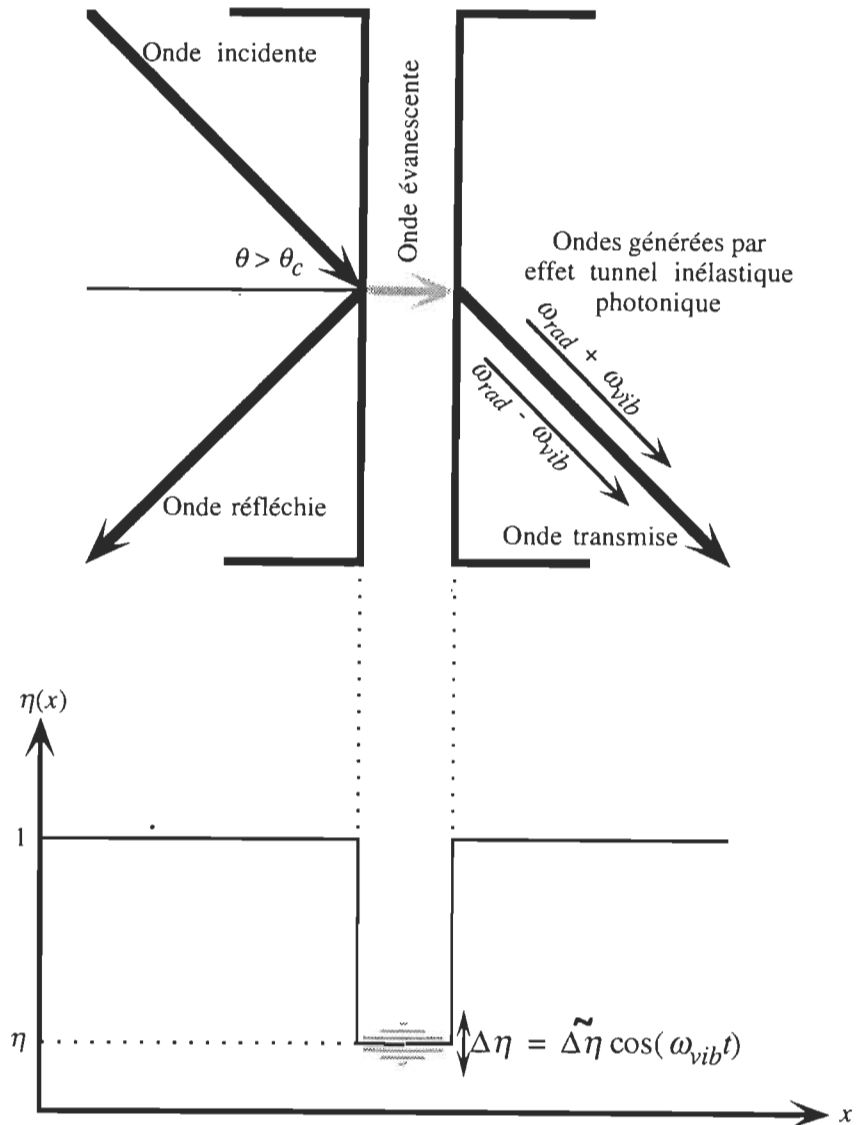


Figure 6.1 Configuration optique pour l'observation de l'effet tunnel photonique

Cette condition sur les indices assure la possibilité de générer une onde évanescente entre les pièces de haut indice. Bien sûr, l'onde évanescente ne sera présente que si la condition de réflexion totale est respectée⁴. Il faut donc que l'angle d'incidence soit plus grand que l'angle critique. Cet angle est donné par

$$\theta_c \equiv \arcsin(\eta) \quad 6.7$$

On l'aura reconnu, la figure 6.1 décrit un dispositif Fabry-Pérot hors résonance.

Les perturbations induites, par exemple, par les vibrations moléculaires perturbent la valeur de l'indice. Ainsi, l'indice est modulé au même rythme que les molécules. Cependant, la situation décrite à la figure 6.1 est hautement idéalisée. Elle correspond à un ensemble de molécules ne vibrant toutes que d'un seul mode, dans la même direction et, au surplus en phase! En réalité, de manière plus ou moins indépendante, chaque oscillateur ajoute sa contribution. Si on voulait préciser d'avantage le modèle, on devrait considérer qu'on a plutôt affaire à une collection de molécules qui vibrent avec peu de corrélation et font fluctuer l'indice de réfraction de manière aléatoire. Ces fluctuations sont à la fois spatiales et temporelles. Pour simplifier nos propos, nous limitons notre analyse à une fréquence unique de ce spectre vibratoire bruyant. De plus, nous supposons que la fluctuation est simultanée sur toute l'étendue de la barrière optique. Ici aussi, il ne fait pas partie de nos intentions de développer les diverses modélisations possibles. Nous laissons ce travail à de futures investigations. L'ébauche de modèle présenté ici a pour seul objectif de démontrer que même pour les photons, et pour les mêmes raisons physiques rattachées à l'effet tunnel *électronique*, une barrière à effet tunnel temporellement perturbée est susceptible d'engendrer l'effet tunnel inélastique *photonique*.

Pour ce faire, considérons une onde incidente propagative décrite par

$$E_{inc} = \tilde{E}_{inc} \cos(\omega_{rad} t) \quad 6.8$$

La lumière transmise étant elle aussi en mode propagatif, on peut la décrire par

$$E_{trans} = \tilde{E}_{trans} \cos(\omega_{rad} t + \varphi) \quad 6.9$$

Le paramètre φ est introduit pour tenir compte d'un éventuel déphasage entre les ondes incidentes. Toutefois, il est sans grande importance à la poursuite de la démonstration et pourrait être négligé.

Il est utile de définir un coefficient de couplage entre les ondes transmise et incidente par

$$\xi(\eta, \theta) \equiv \frac{\tilde{E}_{trans}}{\tilde{E}_{inc}} \quad 6.10$$

Sans contredit, ce couplage est fonction du saut d'indice et de l'angle d'incidence.

Le formalisme ci-dessus est applicable à l'état stationnaire. C'est-à-dire en absence de modulation de la barrière optique. Toutefois, à cause de l'équation 6.10, il est simple d'imaginer qu'une légère modulation de la barrière se manifeste par une modulation d'amplitude de la lumière transmise. Nous décrivons cette modulation de la manière suivante

$$\tilde{E}_{trans} \equiv \tilde{E}_{trans}^{(o)} + \Delta\tilde{E}_{trans} \quad 6.11$$

Le premier terme représente l'amplitude transmise en absence de modulation et le second sa modulation. On s'y attend, il s'agit là d'une modulation d'amplitude, ou d'un effet paramétrique, qui implique la génération de composantes dites «de Fourier».

Heureusement, sans procéder à une complète analyse de Fourier, il est possible d'explicitier les composantes. De fait, en supposant une modulation raisonnablement petite, et tenant compte de l'équation 6.10, il est acceptable d'écrire

$$\Delta\tilde{E}_{trans} \approx d\tilde{E}_{trans} = \partial_{\eta}(\tilde{E}_{trans})d\eta \approx \partial_{\eta}(\tilde{E}_{trans})\Delta\eta = \tilde{E}_{inc}\partial_{\eta}\xi(\eta,\theta)\Delta\eta \quad 6.12$$

où

$$\Delta\eta = \tilde{\Delta}\eta \cos(\omega_{vib}t) \quad 6.13$$

En regroupant tous les termes pertinents, l'équation 6.9 devient

$$E_{trans} = \tilde{E}_{inc}[\xi(\eta,\theta)\cos(\omega_{rad}t+\varphi) + (\partial_{\eta}\xi)\tilde{\Delta}\eta \cos(\omega_{vib}t)\cos(\omega_{rad}t+\varphi)] \quad 6.14$$

Comme fait pour l'équation 6.4, le second terme de la dernière équation peut se réécrire

$$\frac{1}{2}\tilde{E}_{inc}(\partial_{\eta}\xi)\tilde{\Delta}\eta \{ \cos[(\omega_{rad} + \omega_{vib})t + \varphi] + \cos[(\omega_{rad} - \omega_{vib})t + \varphi] \} \quad 6.15$$

Évidemment, on en tire les mêmes conclusions que ci-dessus; en particulier celles concernant l'effet tunnel inélastique photonique.

En résumé, à l'instar de la dépendance *spatiale* de l'indice de réfraction qui résulte en une perturbation en *longueur d'onde*, ou en *impulsion*, la dépendance *temporelle* de l'indice de réfraction résulte en une perturbation en *fréquence*, ou en *énergie*, des faisceaux lumineux. Ainsi, il s'avère que c'est pour les mêmes raisons que celles invoquées à propos de l'effet tunnel inélastique électronique, que les photons peuvent, eux aussi, subir l'effet tunnel inélastique.

Malheureusement, la démonstration expérimentale de la réalité de l'effet tunnel photonique *inélastique* n'est toujours pas établie. Ainsi, dans l'attente de cette confirmation, l'alternative que nous entrevoyons à la SETI se transforme en prédiction théorique. La question fondamentale peut se formuler d'au moins deux manières. Est-ce que l'effet Raman est possible avec des photons évanescents ou virtuels? Est-ce que les photons virtuels peuvent subir l'effet tunnel inélastique et induire des transitions réelles?

6.1.3 Montages expérimentaux

Une fois la démonstration de l'effet tunnel inélastique photonique franchie, il ne devrait y avoir qu'un pas pour en faire une spectroscopie. Nous proposons de nommer cette technique à naître la SETIP: la Spectroscopie par Effet Tunnel Inélastique Photonique⁵. Il est important de reconnaître que malgré les ressemblances, ce que nous proposons n'est pas équivalent à la spectroscopie par réflexion totale. Effectivement, dans le contexte de la SETIP, les photons virtuels sont diffusés tandis qu'en SRT il sont absorbés, c'est-à-dire annihilés.

Plusieurs configurations expérimentales semblent possibles à la pratique de la SETIP. Bien sûr, celle de la figure 6.1, mais aussi une autre, inspirée à la fois de la microscopie par effet tunnel⁶⁻¹⁰ et de la microscopie en champ proche¹¹⁻¹⁷. Par exemple, la figure 6.2 illustre un montage devant permettre la détection localisée de photons virtuels subissant l'effet tunnel inélastique.

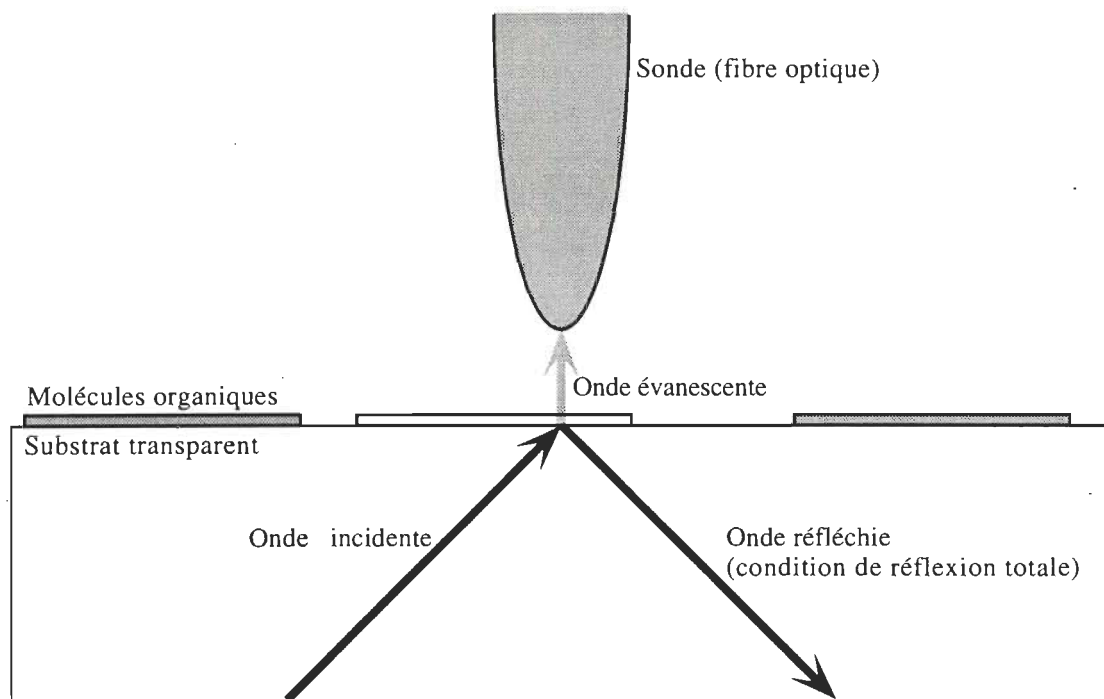


Figure 6.2 Montage expérimental proposé pour la SETIP localisée

L'idée est simple. Il s'agit, par exemple, d'une fibre optique finement taillée placée dans le champ de l'onde évanescente se trouvant à la surface d'un substrat optiquement transparent et sur lequel les molécules d'intérêt ont été préalablement déposées. Les photons ayant subi l'effet tunnel inélastique seront éventuellement collectés par la fibre et acheminés jusqu'à son autre extrémité. Là, ils pourront être révélés par un monochromateur muni d'un système de photodétection. De cette façon, on procède à l'acquisition spectrale en SETIP.

On le comprend, une bonne partie du savoir-faire de cette méthodologie doit résider dans l'habileté à concevoir des pointes collectrices ayant un profil maximisant la collection de photons.

Dans la mesure où elle autorise une résolution spatiale, inférieure à la longueur d'onde, la condition de réflexion totale interne est importante. Comme pour le microscope à effet tunnel, à cause de la rapide décroissance des ondes évanescentes, la résolution spatiale est plus importante perpendiculairement au substrat que dans son plan.

La configuration de la figure 6.2 n'est pas unique mais elle procure quelques avantages. Effectivement, par balayage latéral il apparaît possible de sonder localement les diverses espèces chimiques se trouvant à la surface du substrat. Aussi, parce que la distance de décroissance caractéristique de pénétration des photons est largement supérieure à celle concernant les électrons, un tel microscope devrait s'avérer moins susceptible au vibration mécanique que son homologue: le microscope à effet tunnel électronique. Finalement, comme la distance caractéristique pour les photons évanescents est fonction de l'angle d'incidence, *via* une modification de l'angle d'incidence, il paraît possible de sonder les échantillons en fonction de leur épaisseur.

Les montages expérimentaux des figures 6.1 et 6.2 ne donneront peut-être pas satisfaction à toutes nos espérances. Mais, nous croyons qu'il pourraient avoir le mérite de répondre à nos interrogations à propos de la réalité de l'effet tunnel inélastique photonique.

6.2 SUGGESTIONS DE RECHERCHE

Bien sûr, nous souhaitons que la SETIP se développe. Telle est notre suggestion de recherche que nous soutenons avec le plus de vigueur. Cependant, tout au long de notre travail certains thèmes sont restés obscurs et nous incitent à proposer leur investigation.

Afin d'ouvrir certaines perspectives de recherche, voici donc deux suggestions d'orientation qui semblent propices à l'avancement des connaissances en SETI. Même si pour nous il est hors cadre de développer ces thèmes, pour la postérité et le futur de la SETI, il apparaît utile de les faire connaître.

6.2.1 Nature du bruit des jonctions MIM

Tel que montré au chapitre 4, il semble que l'ensemble du bruit généré par les jonctions MIM à effet tunnel ne peut s'expliquer par les seuls bruits thermique et particulaire. Une importante fraction du bruit total, variable selon les échantillons, est d'une autre nature. Nous suggérons une expression de l'énigmatique «bruit rose» comme mécanisme explicatif.

Toutefois, ceci n'est que pure hypothèse. Nous n'avons aucun argument pour la supporter et il serait intéressant d'élucider cette question. Les réponses obtenues seraient enrichissantes à la fois au niveau de l'identification des sources de bruit au sein des jonctions MIM et aussi, si le bruit rose est effectivement présent, sur sa nature même. Par exemple: Est-ce que le modèle de la brusque cassure de conductivité présenté à la section 3.3.1.3 est vraiment adéquat à l'estimation théorique du rapport S/B tel que donné par l'équation 4.7? Le bruit rose est-il vraiment dû à l'imposition d'un fort champ électrique qui entraîne une lente réorganisation des films monomoléculaires?

Rappelons-le, le modèle de la cassure brusque représente une situation idéale. Les calculs du rapport S/B qui en découlent correspondent au cas le plus favorable qui soit. En réalité le changement de conductance n'est pas *précisément* localisé en tension. Chaque changement de conductance se fait plutôt au voisinage d'une tension critique sur une gamme de l'ordre du millivolt. Malheureusement, le profil du changement de conductance reste théoriquement incertain. Il apparaît difficile de développer un modèle plus réaliste que celui de la cassure brusque sans procéder à la caractérisation expérimentale du profil de changement de conductance. C'est pourquoi, sans une investigation approfondie du profil de changement de conductance, il est difficile de juger l'importance de la première question.

Quant à la deuxième, on doit d'abord procéder à une étude expérimentale systématique et détaillée.

6.2.2 Modèle des pores

Nous l'avons vu, le modèle des pores est très rudimentaire. Par exemple, notre totale ignorance sur la nature, la taille, ainsi que la forme des pores nous a poussé à concevoir

un pore effectif. On l'entrevoit, de la statistique sur la taille et la forme des pores, avec une modélisation plus près de la réalité le modèle des pores s'en trouverait enrichi. Ainsi, on devrait identifier les divers types de pores: trous d'épingle, fissures, domaines disjoints *et cetera*. Ceci pourrait donner des indications sur le caractère plus ou moins diffus de la résistivité (équation 5.23).

Finalement, il s'avère attrayant de produire délibérément des facteurs de qualité de valeur intermédiaire. Si nos idées sont justes, cela devrait être difficile. Ainsi, théoriquement, on pourrait établir une statistique sur la probabilité d'obtenir tel ou tel autre valeur pour les facteurs de qualité intermédiaires et comparer si tel est bien le cas en pratique. Il s'agirait là d'un bon test de validation à propos du modèle des pores.

6.3 RÉCAPITULATIF ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En guise de conclusion, il est à propos de dresser un récapitulatif des contributions majeures de la présente thèse; c'est-à-dire là où nous pensons avoir contribué à l'avancement des connaissances. Les voici présentées par ordre d'importance croissante à nos yeux.

6.3.1 *Agrégation de la chlorophylle*

Déjà posée au chapitre 1, nous pouvons répondre par l'affirmative à la question concernant l'agrégation spontanée de la chlorophylle *a*. Oui, la chlorophylle *a* a une tendance naturelle envers la formation d'états spontanément agrégés.

Cette constatation nous a poussé à inférer sur la sélectivité "géométrique" de la SETI. Nous l'avons vu au chapitre 4, les électrons excitent de manière préférentielle les groupes se trouvant en périphérie (à la surface) des agrégats. Conjointement à la vraisemblable courte portée de l'interaction inélastique, la SETI semble mieux adaptée à l'observation des modes groupes, surtout périphériques, que des modes squelettes. C'est pourquoi, cette sélectivité est "géométrique". Elle est d'autant plus manifeste que les molécules d'intérêt sont volumineuses.

Cette propriété est unique à la SETI et, étant surtout sensible à l'environnement des chromophores, fait penser à sélectivité "spatiale" de la spectroscopie RR. Nous pensons que cette caractéristique de la SETI pourrait peut-être mise à profit à propos de l'investigation de l'interaction mutuelle entre macromolécules ou agrégats.

6.3.2 *Spectromètre calibré*

Nous croyons que cet instrument représente une contribution significative à l'avancement de la spectroscopie par effet tunnel inélastique. La réalisation de ce spectromètre a profondément bouleversé l'évolution des présents travaux et la compréhension que nous avons de l'effet tunnel au sein des jonctions MIM. Sans sa réalisation nous ne serions que difficilement parvenu aux conclusions que nous soutenons.

Même si le second spectromètre réalisé fournit des mesures calibrées, il ne fut pas construit avec l'intention de comparer les résultats expérimentaux aux calculs théoriques. Pourtant, à notre avis c'est un travail qui devrait être fait. La théorie de la SETI demeure incomplète et le manque de comparaisons quantitatives y est certainement pour quelque chose. Qui sait où on aboutira? Peut être à une histoire semblable à celle du corps noir!

6.3.3 *Facteur de qualité*

Nous croyons avoir mis au point une nouvelle méthodologie expérimentale. D'abord défini exclusivement pour les besoins de cette thèse, le facteur de qualité pourrait voir son usage se répandre, afin de s'assurer de l'intégrité des films organiques monomoléculaires.

Par exemple, une étude statistique de la distribution de la population des échantillons préparés entre les groupe I et II fournirait une évaluation de la qualité des films produits.

6.3.4 Limite de l'effet tunnel

A posteriori, il apparaît fort probable qu'une bonne partie du travail accompli au cours de cette thèse pouvait être entrevue par des considérations théoriques. Néanmoins, si on avait procédé ainsi, on peut se demander s'il aurait été sage de se fier uniquement à ces estimations sans procéder à une vérification expérimentale. Nous croyons que nos travaux ont permis de sérieusement remettre en cause certaines conclusions importantes de la littérature à propos de l'effet tunnel au sein des jonctions MIM. Nous considérons que la question de l'effet tunnel dans les films organiques monomoléculaires demeure un sujet ouvert et que certaines conclusions importantes rapportées par la littérature ont besoin d'investigations supplémentaires.

Si nous ne nous étions pas lancés dans le projet de recherche décrit en avant-propos et au chapitre 1, à cause d'une importante littérature favorable à l'égard de la possibilité de l'effet tunnel dans les couches monomoléculaires, on peut se demander qui aurait eu envie de s'assurer de la véracité des conclusions qui y sont rapportées.

Nos interprétations sont peut-être fausses mais elles représentent le seul moyen d'expliquer l'ensemble de nos résultats d'un point de vue global et homogène.

Un certain nombre de reproches peuvent être adressés à ce travail. Parmi ceux dont nous sommes conscients, nous déplorons un certain manque de "systématisme" dans la progression des acides gras. Plus de données seraient alors disponibles et pourraient réduire l'incertitude sur les épaisseurs limites calculées. Néanmoins, nos données sont tout de même suffisamment complètes pour apporter assez d'arguments à la soutenance des conclusions auxquelles nous parvenons.

6.3.5 Épilogue

L'histoire de cette thèse suggère une morale. Parfois, le savoir scientifique recèle des pièges. Par définition, ils ne sont pas évidents et peuvent "sauter à la figure" de manière imprévue.

À bien y penser, cela ne devrait pas étonner. Quand de tels ébahissements ne se produisent pas il n'y a plus de recherche. Telle est l'évolution scientifique: imprévisible.

En fait, la recherche scientifique pourrait-elle se résumer à l'unique vocation de détecter et éliminer de tels pièges? À notre avis, non. La recherche ne peut être qu'humble et se contenter de remplacer d'anciens "mensonges" par de nouveaux. L'incertitude reste souveraine et c'est tant mieux, car en fin de compte, c'est elle qui crée la liberté.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 6

- 1 S. Zhu, A. W. Yu, D. Hawley, R. Roy, *Am. J. Phys.* **54**, 601 (1986)
- 2 M. V. Klein, T. E. Furtak, *Optics*, , 2^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York (1986)
- 3 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3^{ième} édition, Freeman, New York, (1986)
- 4 B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, New York (1991)
- 5 En anglais, IPTS: Inelastic Photon Tunneling Spectroscopy
- 6 G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- 7 J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev Lett.* **50**, 1998 (1983)
- 8 A. Baratoff, G. Binning, H. Fuchs, F. Salvan, E. Stoll, *Surf. Sci.* **168**, 734 (1986)
- 9 A. Brenac, M. Rebouillat, L. Porte, *Revue Phys. Appl.* **24**, 117 (1989)
- 10 A. A. Lucas, J.-P. Vigneron, Ph. Lambin, Th. Laloyaux, I. Derycke, *Surf. Sci.* **269/270**, 74 (1992)
- 11 D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984)
- 12 U. Durig, D. W. Pohl, F. Rohner, *J. Appl. Phys.* **59**, 3318 (1986)
- 13 R. C. Reddick, R. J. Warmack, T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **39**, 767 (1989)
- 14 D. Courjon, K. Sarayedine, M. Spajer, *Opt. Commun.* **71**, 23 (1989)
- 15 R. C. Reddick, R. J. Warmack, D. W. Chilcott, S. L. Sharp, T. L. Ferrell, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3669 (1990)
- 16 A. Dereux, J.-P. Vigneron, P. Lambin, A. A. Lucas, *Physica B* **175**, 65 (1991)
- 17 J. Cites, M. F. M. Sanghadasa, C. C. Sung, R. C. Reddick, R. J. Warmack, T. L. Ferrell, *J. Appl. Phys.* **71**, 7 (1992)

ANNEXES

*Le seul moyen de se débarrasser d'une tentation,
c'est d'y céder.*

(O. Wilde)

I NOMENCLATURE DE WILSON

Les modes^{1,2} sont représentés à la page suivante. À cause de la symétrie du benzène, le principe d'exclusion mutuel s'applique.

À propos des modes vibratoires hors plan, c'est-à-dire les figures sans flèches, le mouvement relatif des atomes est codifié par niveaux de gris. Les atomes sortant du plan de la page sont représentés en blanc, les atomes y entrant, en noir et ceux qui sont immobiles sont gris. De plus, les atomes ayant une amplitude de mouvement particulièrement importante sont représentés par des disques plus grands.

Tableau I.1 *Attribution des modes vibratoires du benzène*

Mode vibratoire	Genre	Fréquence (cm ⁻¹)	Espèce de symétrie	Activité
1	ν_{CC}	992	A _{1g}	R
2	ν_{CH}	3 062	A _{1g}	R
3	β_{CH}	1 326	A _{2g}	
4	γ_{CC}	703	B _{2g}	
5	γ_{CH}	985	B _{2g}	
6a, 6b	β_{CC}	606	E _{2g}	R
7a, 7b	ν_{CH}	3 047	E _{2g}	R
8a, 8b	ν_{CC}	1 585	E _{2g}	R
9a, 9b	β_{CH}	1 176	E _{2g}	R
10a, 10b	γ_{CH}	850	E _{1g}	R
11	γ_{CH}	671	A _{2u}	IR
12	β_{CC}	1 010	B _{1u}	
13	ν_{CH}	3 060	B _{1u}	
14	ν_{CC}	1 325	B _{2u}	
15	β_{CH}	1 110	B _{2u}	
16a, 16b	γ_{CC}	405	E _{2u}	
17a, 17b	γ_{CH}	970	E _{2u}	
18a, 18b	β_{CH}	1 037	E _{1u}	IR
19a, 19b	ν_{CC}	1 480	E _{1u}	IR
20a, 20b	ν_{CH}	3 080	E _{1u}	IR

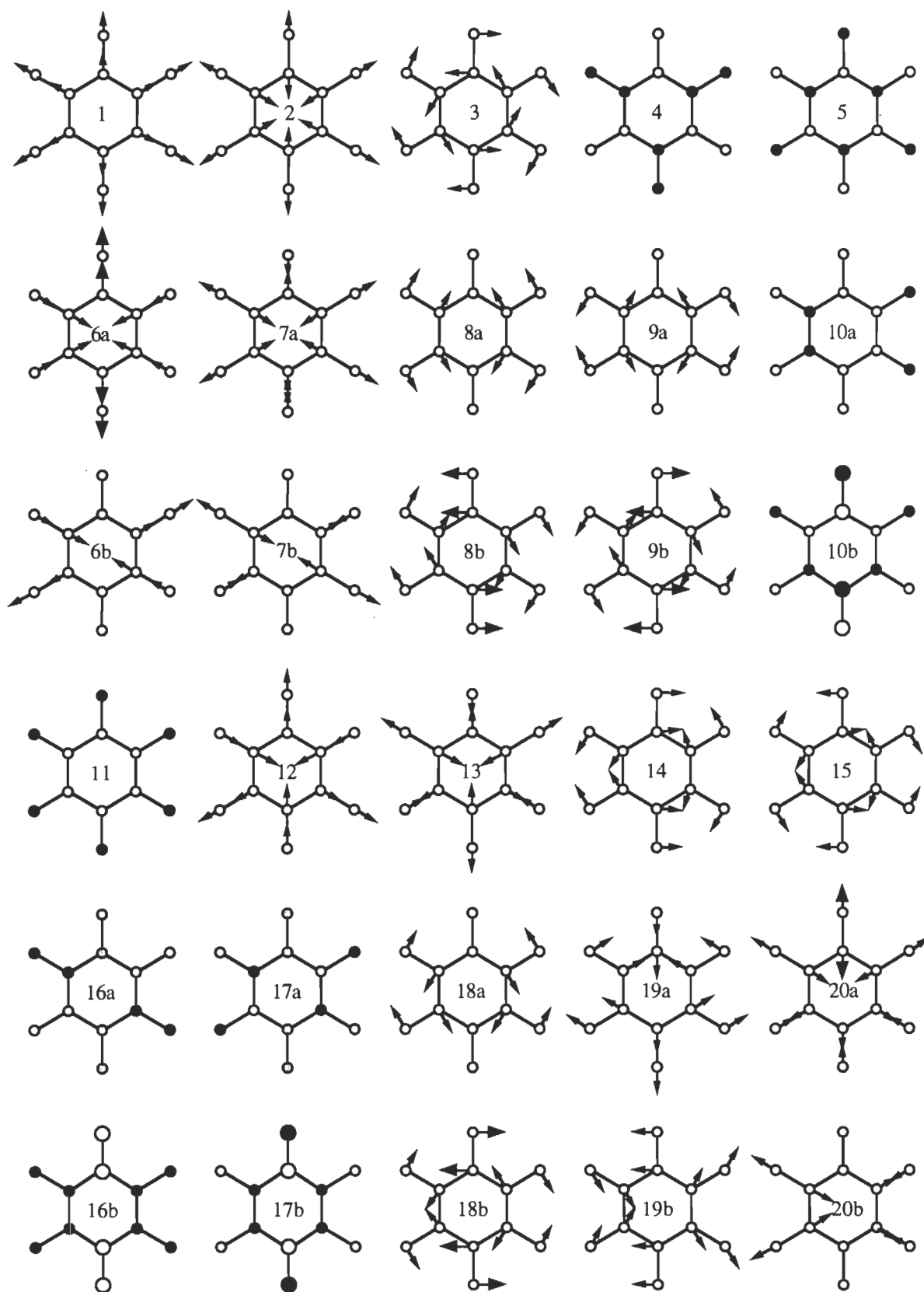


Figure 1.1 Modes vibratoires du benzène et nomenclature de Wilson

II MÉCANISMES DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE AUTRES QUE L'EFFET TUNNEL DIRECT DANS LES JONCTIONS MIM

Bien sûr, l'effet tunnel électronique n'est pas le seul mécanisme de transport de charges possible au sein des jonctions MIM. Plusieurs mécanismes peuvent entrer en compétition avec celui-ci et le masquer plus ou moins totalement.

Comme le montre la figure 2.12, selon la hauteur effective de la barrière de potentiel, la conductivité des meilleurs isolants, de l'ordre de 10^{-16} S/cm, est atteinte lorsque la séparation interélectrode est de quelques nanomètres. Dans ces conditions, l'effet tunnel électronique peut difficilement dominer les divers mécanismes de conduction de volume possibles. Bref, dans ces circonstances, le courant est dû à la superposition de divers mécanismes et il devient alors difficile de pratiquer la SETI.

Le tableau II.1 montre une collection de mécanismes de conduction volumique bien connus.

Tableau II.1 Comparaison formelle de quelques mécanismes de conduction usuels³

Mécanisme de conduction	Forme fonctionnelle de la conductivité
Conduction ohmique	$\sigma = a_1 e^{-a_2/T}$
Émission Poole-Frenkel	$\sigma = a_1 e^{-(a_2 + a_3\sqrt{E})/T}$
Conduction par sauts ⁴	$\sigma = a_1 e^{-a_2/\sqrt{T}}$
Conduction ionique	$\sigma = (a_1/T) e^{-a_2/T}$
Effet tunnel interélectrode ⁵	$\sigma = a_1 e^{-a_2 s}$
Émission froide	$\sigma = a_1 E e^{-a_2/E}$
Émission limitée par charge spatiale	$\sigma = a_1 \frac{E}{s}$
Émission Schottky	$\sigma = a_1 (T^2/E) e^{-(a_2 + a_3\sqrt{E})/T}$

On y trouve à la fois des mécanismes de conduction de volume et des mécanismes de conduction "localisés". Les mécanismes de la première catégorie ne sont pas influencés directement par les électrodes, ou les interfaces électrode/matériau. *A contrario*, les mécanismes localisés sont essentiellement commandés soit par les électrodes soit par les interfaces électrode/matériau. Aux mécanismes de conduction volumique appartient: la conduction ohmique, l'émission Poole-Frenkel, la conduction par sauts, et la conduction ionique (qui est aussi un mécanisme de conduction localisé). À la deuxième catégorie appartient: la conduction ionique, l'effet tunnel interélectrode, l'émission froide (effet tunnel à partir d'une seule électrode), l'émission limitée par charge spatiale et l'émission Schottky.

Même s'ils ont toujours lieu en phase solide, les mécanismes de transport de charge par conduction ionique sont omis de la présente discussion. On ne s'intéresse qu'aux mécanismes électroniques. De plus, comme les mesures sont usuellement effectuées en noirceur, nous excluons aussi tous les mécanismes de photoconduction. Finalement, à cause

de l'évolution rapide vers la compréhension des mécanismes de transport électronique dans les matériaux organiques, en particulier dans les films ultraminces, nous limitons ce bref exposé aux processus les mieux connus et sans présenter de développement mathématique. Notre intention ici se limite à rappeler au lecteur l'origine physique des mécanismes de conduction les plus usuels au contexte des jonctions MIM. Le lecteur est référé à la littérature spécialisée⁶⁻¹², ainsi qu'aux références ci-dessous pour plus de détails à leurs propos.

Finalement, la plupart du temps, la conduction des films monomoléculaires est anisotrope. Souvent, la conductivité dans le plan des couches est quelques ordres de grandeur supérieure à la conductivité normale au plan¹³. On le comprend, ici on ne s'intéresse qu'à la conduction normale.

II.1 Effet tunnel résonnant

En soit, ce mécanisme de conduction n'est pas foncièrement différent de l'effet tunnel non résonnant présenté au chapitre 2. Il est de même nature, essentiellement quantique¹⁴⁻³¹. Néanmoins, tant au point de vue qualitatif que quantitatif, l'effet tunnel de résonance a des caractéristiques qui le différencie totalement de l'effet tunnel non résonnant. C'est la raison pour laquelle il est fréquemment assimilé à un mécanisme de transport distinct.

L'effet tunnel de résonance peut s'observer sans trop de peine lorsque deux barrières de potentiel sont faiblement séparées. Tel que le montre la figure II.1 pour une cascade de deux barrières rectangulaires, la probabilité de transmission exhibe une résonance lorsque qu'il y a égalité entre l'énergie des particules incidentes et l'énergie propre d'un état quasistationnaire du puits de potentiel créé par la double barrière.

Même si la probabilité de transmission des barrières individuelles est très petite, lorsque l'égalité des énergies est satisfaite, la probabilité de transmission du système global devient égale à l'unité. Sans entrer dans les détails, ce résultat surprenant est facilement compris en terme d'interférences constructives entre les diverses ondes brogliennes réfléchies aux interfaces: c'est là le processus résonnant.

Ici encore et comme illustré au chapitre 2, l'analogie entre la mécanique quantique et l'optique est manifeste. En effet, en couplant les ondes brogliennes entre l'intérieur et l'extérieur du puits de potentiel, les barrières jouent un rôle identique aux miroirs semi-transparents des cavités résonnantes ou interféromètres de type Fabry-Pérot³². Le coefficient de réflexion des barrières diminuant lorsque l'énergie des particules augmente, le puits résonnant se comporte comme un résonateur à finesse variable. C'est la raison pour laquelle, les modes de transmission à haute énergie sont moins acérés que ceux à basse énergie. Toutefois, il n'est toujours pas très clair si l'effet tunnel de résonance est bien un processus "global" ou s'il se produit en deux "étapes"; avec une étape intermédiaire entre les barrières. Comme en optique, cette distinction est probablement fonction de la séparation des miroirs ainsi que la longueur de cohérence des ondes concernées.

Finalement, notons que rien n'empêche que l'effet tunnel résonnant puisse être inélastique. Peut-être qu'un jour trouvera-t-on des avantages à employer l'effet tunnel de résonance pour en faire une spectroscopie analogue à la SETI décrite dans cette thèse.

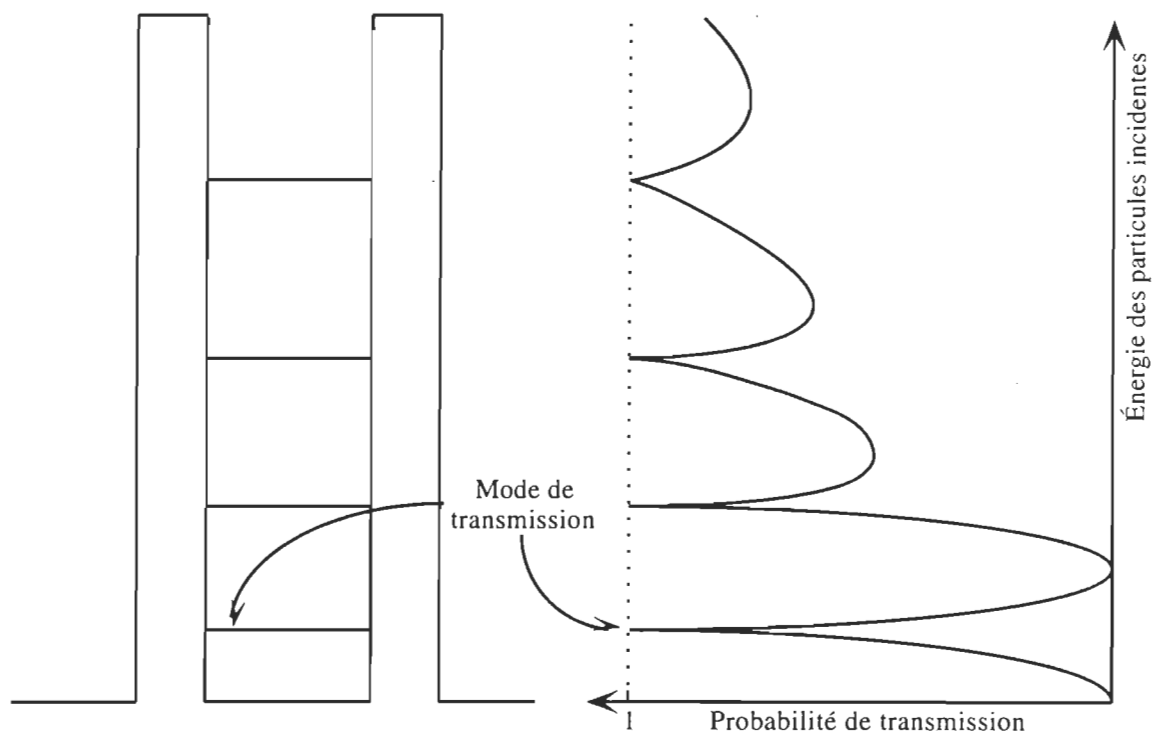


Figure II.1 Principe de l'effet tunnel de résonance

II.2 Émission thermo-électronique et conduction limitée par charge spatiale

Comme pour la photogénération de porteurs, l'émission thermo-électronique est un mécanisme d'*injection* de charges. Cependant, ce n'est pas la lumière qui génère les électrons "libres". C'est l'agitation thermique qui permet aux électrons de se libérer du puits de potentiel formé par les électrodes et ainsi s'affranchir du saut de potentiel qui lui est associé.

La figure II.2 montre le profil potentiel devant être pris en compte lorsque l'influence de la force d'image associée aux électrodes n'est plus négligeable.

Au passage, rappelons que la force d'image tire son origine de la condition de continuité du champ électrique à la surface des métaux (section 2.3.3). Quelqu'en soit le signe, cette force d'image attire les particules chargées vers l'électrode, d'où la déformation du profil par rapport au profil rectangulaire.

Le phénomène de la conduction électronique limitée par charge spatiale se comprend bien à partir du contexte de la diode à vide. Lorsque la cathode est chauffée, des électrons sont émis de celle-ci par effet thermoélectronique. Sous l'action du champ électrique appliqué

aux bornes de la diode, ces électrons sont accélérés vers l'anode. En ne négligeant pas l'interaction entre les électrons, les électrons nouvellement émis ressentent alors une force de répulsion de la part des électrons libres émis à l'instant précédent. Du même coup, ils sont ralentis et ont tendance à s'accumuler devant la cathode. Le nuage de charge négative ainsi formé dans l'espace environnant la cathode limite le courant total pouvant circuler dans la diode. Ce mécanisme de conduction limitée par charge spatiale s'observe aussi dans les isolants^{33,34}.

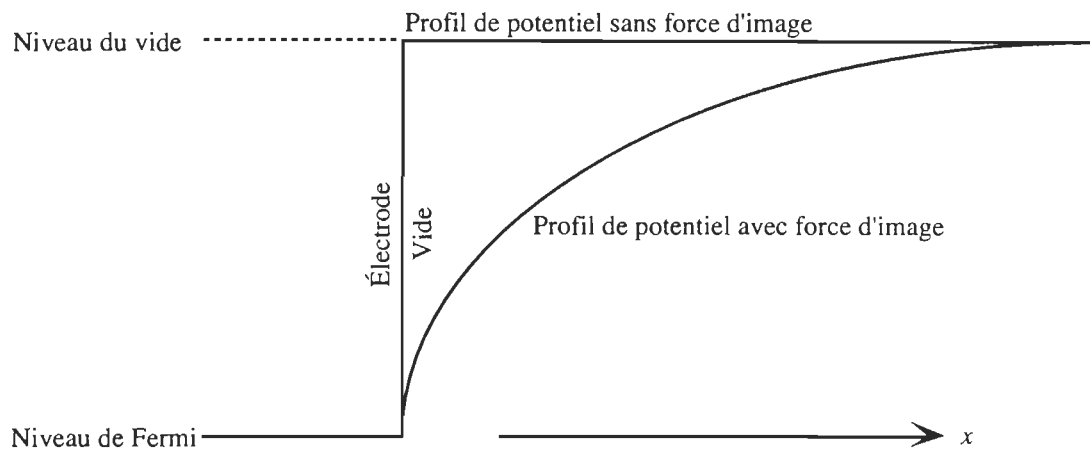


Figure 11.2 Potentiel d'image du modèle de Sommerfeld

Le concept de charge spatiale a été introduit afin d'établir une distinction entre les porteurs de charge de volume et de surface. Précisons que ces derniers sont surtout manifestes à la fois sur les très bons conducteurs et sur les très bons isolants. Dans un conducteur parfait, l'absence de charge spatiale est prise en compte par la loi électrostatique de Poisson. Dans un isolant parfait, il est toujours possible de supposer l'existence de champs électriques de divergence non nulle (présence de charges), mais la condition de mobilité nulle prévient l'existence de charges libres. La conductivité est alors nulle. Bref, en première approximation, le phénomène de charge spatiale ne peut s'observer que dans le vide ou dans les isolants imparfaits. Dans le cas de conductivité intermédiaire, les deux modes (volume ou surface) de transport de charge sont significatifs et la conduction par charge spatiale n'est plus le seul mécanisme en jeu.

La nature des charges est variée: électrons, trous, cations, anions. De plus ces charges peuvent être "produites" de plusieurs manières: par dissociation électrolytique, par ionisation sous champ, par radiation électromagnétique, par collision (électronique, ionique, nucléaire, ...) *et cetera*. Certes, ces processus créent autant de charges positives et négatives. Compte tenu du contexte des jonctions MIM, nous limitons notre discussion qu'aux charges électroniques

Lorsque seule la conduction limitée par charge spatiale détermine la conductivité d'un matériau, l'analyse du courant, donne de précieuses informations sur le niveau des pièges situés dans la bande interdite. En effet, puisque les pièges vides capturent et immobilisent une partie des électrons libres, la présence de pièges entraîne une réduction du courant. De plus, les porteurs de charge piégés contribuent à la charge spatiale limitative. On com-

prend que, par exemple, dans le cas de pièges peu profonds ce mécanisme de conduction peut être influencé par la température de façon assez considérable .

II.3 Mécanisme Schottky

Rappelons-le, l'effet Schottky ne génère pas un mécanisme de transport de volume. Il se produit à l'interface des contacts rectifiants formés par la juxtaposition d'un métal et d'un semiconducteur. Un tel contact rectifiant est dit «diode Schottky».

Le mécanisme de Schottky est essentiellement le résultat de deux effets.

- 1 *L'émission thermo-électronique*
- 2 *L'abaissement de la barrière de potentiel image par imposition d'un champ extérieur: l'effet Schottky proprement dit*

La figure II.3 montre le résultat de l'imposition d'un champ externe à un contact rectifiant de type Schottky.

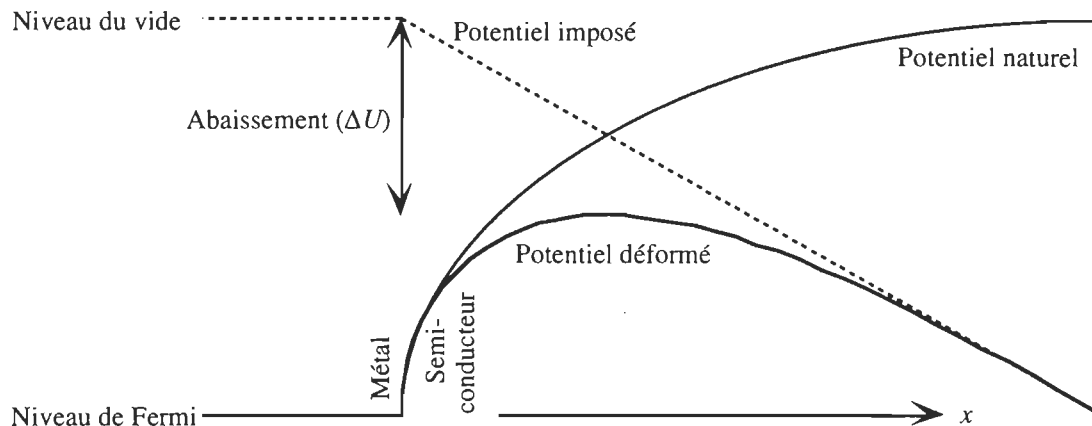


Figure II.3 *Déformation du profil de potentiel naturel à proximité d'un métal par imposition d'un potentiel linéaire*

Lorsque le champ extérieur est appliqué en polarisation conventionnellement dite «inverse», du côté du semiconducteur le potentiel ressenti par les électrons se trouve abaissé. De cette manière, il est plus facile pour les électrons de se libérer de l'électrode et ainsi contribuer au courant dit «de saturation»; usuellement assumé constant.

Dans le traitement formel de l'effet Schottky, on omet la possible manifestation de l'effet tunnel. Dans ce contexte, on comprend que l'effet de la température sur ce mécanisme de conduction est considérable. À basse température, peu d'électrons sont agités jusqu'au sommet de la barrière et *vice versa*. Comme les électrons sont des fermions, c'est la distribution Fermi-Dirac qui sert à décrire l'agitation thermique des porteurs de charge.

Finalement, à cause de la modification du profil de potentiel en fonction du sens et de l'intensité de la tension imposée, de part et d'autre de la barrière de potentiel les charges mobiles se trouvent plus ou moins séparées: c'est la zone désertée. En fonction de l'importance de cette zone, contrairement aux jonctions MIM à effet tunnel, la jonction Schottky subit une variation de capacitance. De plus, on s'y attend, la capacitance des jonctions Schottky est asymétrique; une capacitance forte et croissante en polarisation directe et le contraire en polarisation inverse.

En résumé, l'effet Schottky présente suffisamment de caractéristiques permettant de le différencier de la conduction par effet tunnel.

II.4 Mécanisme Poole-Frenkel

Le mécanisme de conduction Poole-Frenkel en est un de volume. En effet, il concerne les états localisés distribués dans le volume de l'échantillon concerné. Comme le montre la figure II.4, l'effet Frenkel³⁵ présente beaucoup de similitudes avec l'émission Schottky.

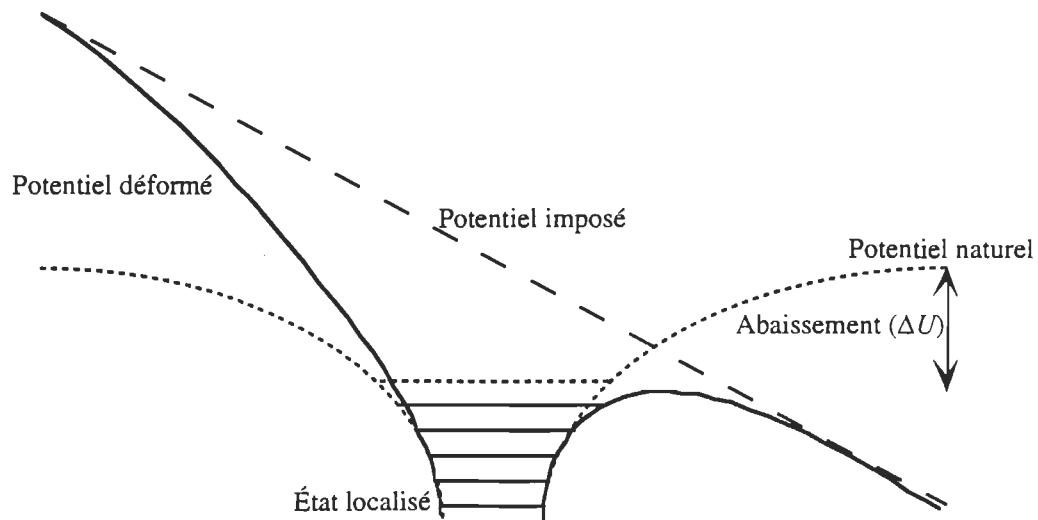


Figure II.4 Déformation du profil de potentiel naturel d'un état localisé par imposition d'un potentiel linéaire

Le mécanisme de Poole-Frenkel surgit lorsque l'imposition d'un champ électrique est suffisamment importante pour déformer le profil naturel au point où les électrons, initialement piégés dans les états localisés, puissent être libérés et ainsi contribuer à la conduction.

II.5 Conduction par sauts multiples

Le cas des matériaux cristallins inorganiques est bien connu. C'est celui qui fait l'objet de la plupart des ouvrages de physique des états condensés. Toutefois, le cas des cristaux moléculaires et des matériaux organiques en général, demande un traitement spécifique. Très souvent, dans les matériaux organiques, la conduction électronique se fait par sauts multiples. En voici la principale raison.

Compte tenu du considérable recouvrement des orbitales atomiques dans les cristaux inorganiques, l'énergie d'interaction entre les atomes ou noeuds du réseau est élevée. Dans cette situation, les niveaux individuels de chaque atome se scindent en une suite d'états quasi-infinie et quasicontinue. C'est pourquoi les états stationnaires, initialement localisés sur des atomes individuels et mis en interaction forte par le réseau cristallin, forment des *bandes* d'énergie permettant le déplacement délocalisé des électrons. Quant à eux, les états virtuels, c'est-à-dire transitoires, entre les états stationnaires deviennent des bandes d'énergie interdites. Le dernier niveau énergétique des états localisés initialement occupés définit la «bande de valence». De manière analogue, le premier niveau des états localisés initialement libres génère la «bande de conduction».

C'est à cause du partage égal des électrons de conduction entre tous les noeuds du réseau que les électrons faiblement liés aux états localisés deviennent fortement délocalisés. Plus les interactions entre les noeuds du réseau sont fortes plus les bandes sont larges. Une intense délocalisation fait en sorte que les électrons peuvent, si le mouvement concerné les conduit vers des états non occupés, se propager au niveau des bandes de conduction plutôt librement et dans tout le cristal. En première approximation, les propriétés de conduction du matériau (isolant, semiconducteur, semimétal, métal, *et caetera*) sont déterminés par le chevauchement entre la bande de conduction et l'état de remplissage de la bande de valence³⁶.

Le contexte des cristaux moléculaires est différent. La cohésion cristalline est assurée par des interactions plutôt faibles comme les liaisons de Van der Waals ou des ponts hydrogènes. Si l'état condensé présente un certain caractère périodique, les bandes d'énergie décrites ci-dessus seront présentes. Cependant, la faiblesse des interactions fait en sorte que les bandes de conduction sont étroites. La conduction par électrons libres est, elle aussi, plutôt réfrénée. Bien sûr, il est possible de rencontrer des situations intermédiaires.

Il en va tout autrement des états condensés amorphes. Le manque de périodicité empêche la formation des bandes. Le matériau est plutôt caractérisé par un ensemble d'états localisés plus ou moins espacés à la fois dans l'espace et en énergie; en général, l'aléatoire domine. Le défi de la modélisation consiste à déterminer les distributions spatio-énergétiques de ces états. Le mécanisme de conduction électronique est alors compris comme une succession de sauts entre états localisés.

Ce mécanisme fut proposé pour les matériaux amorphes³⁷⁻³⁹ en 1956. En quelque sorte, il s'agit d'une généralisation du mécanisme de Poole-Frenkel. Il se produit par le saut des porteurs de charge entre des états localisés. De manière analogue à une particule dans un puits de potentiel, l'étendue de la fonction d'onde associée à ces états est spatialement limitée. De plus, les niveaux concernés se situent dans la bande interdite séparant la

bande de valence de la bande de conduction. Ainsi peu ou pas de porteurs de charge sont libres. Donc, en général, les matériaux associés à ce mécanisme sont peu conducteurs.

Bien sûr, au cours de ce processus de sauts multiples, l'effet tunnel peut toujours se manifester entre les sites localisés. C'est le phénomène de «fusionnement de bandes»⁴⁰ (tableau 2.1). Même si la conduction par sauts multiples peut se faire par effet tunnel entre chaque site, ce mécanisme de transport en est néanmoins un de volume. Cette conduction est déterminée par les propriétés intrinsèques du matériau. En première approximation, ce mécanisme n'est pas influencé par la séparation interélectrode et se distingue facilement de l'effet tunnel direct. Cependant, dans certaines conditions il peut être difficile de déterminer avec certitude s'il s'agit de conduction par effet tunnel direct ou par sauts multiples. En effet, pour une séparation interélectrode suffisamment étroite, il peut y avoir une zone de transition floue entre les régimes de conduction par effet tunnel direct et par sauts multiples.

A priori, il n'est pas exclu que pour un même matériau, plus d'un mécanisme soit présent. Par exemple, certains matériaux présentent à la fois un caractère périodique et amorphe. Dans une telle situation, surtout si aucun mécanisme n'est prédominant, le passage d'un mode de conduction à un autre peut devenir très difficile.

En résumé, selon que les états électroniques sont peu ou prou localisés, les mécanismes de conduction électronique se rangent *grosso modo* en deux catégories: la conduction par bandes ou la conduction par sauts. Assez souvent, le contexte de la délocalisation concerne les mécanismes de conduction volumique à grande mobilité tandis que les états localisés permettent de rationaliser les mécanisme à faible mobilité.

À ce propos, les empilements monomoléculaires forment une architecture notamment favorable à la conduction par sauts multiples. Un modèle particulièrement intéressant fut proposé à partir de 1973⁴¹⁻⁴⁵. Les hypothèses qui en constituent les fondements sont les suivants⁴⁶.

- 1 *Indépendamment de la différence de caractère d'hydrophilicité et d'hydrophobicité à l'interface de deux couches monomoléculaires de molécules amphiphiles, il existe des états localisés aux interfaces entre monocouches.*
- 2 *Le transport de charges se fait par sauts multiples entre les états localisés aux interfaces.*
- 3 *Chaque saut est caractérisé par un taux de transfert unique et déterminé par la séparation entre les interfaces et la position énergétique des états localisés.*
- 4 *Seuls les sauts entre les interfaces adjacents sont suffisamment probable pour être pris en compte. Les sauts entre deuxième voisins sont négligés.*

Lorsque la conductivité dans le plan des interfaces, la conductivité latérale, est largement supérieure à la conductivité par sauts dans la direction normale à ce même plan, avant de sauter d'une interface à une autre, l'électron effectue une marche au hasard dans le plan de l'interface. Il peut ainsi résider dans un plan pour un temps relativement long sans toutefois rester localisé sur un seul et même site.

III CONDITION QUASICLASSIQUE OU APPROXIMATION WKB

En vue d'une formulation du courant électronique dû à l'effet tunnel, la condition quasiclassique est fréquemment utilisée. Le traitement quasiclassique des systèmes quantiques est aussi connu sous le nom d'approximation WKB. Comme cette abréviation l'indique, cette approche est essentiellement due à G. Wentzel⁴⁷, H. A. Kramers⁴⁸ et L. Brillouin⁴⁹. Elle résulte des propriétés générales de la fonction d'onde associée aux potentiels variant lentement dans l'espace. Cette condition de lenteur sera explicitée formellement ci-dessous. L'approximation WKB est à la mécanique quantique ce qu'est l'optique géométrique à l'optique ondulatoire.

À partir de l'équation de Schrödinger, il est généralement difficile d'obtenir une solution complète, c'est-à-dire, sans approximations. Cependant, dans le cas où les potentiels invoqués varient lentement dans l'espace, une approche quasiclassique est envisageable. Ainsi, l'approximation WKB est d'une grande valeur pratique dans la résolution de profils de barrière de potentiel rectangulaire.

La différence fondamentale entre la théorie classique de la mécanique et sa version quantique réside dans l'existence de la constante de Planck. En outre, sans cette dernière, la non commutativité des opérateurs de la mécanique quantique disparaît. Il en est de même du principe d'incertitude. Dans la mesure où la constante de Planck peut être considérée comme une quantité négligeable, les prédictions de la mécanique quantique deviennent identiques à celles de la mécanique classique.

L'idée maîtresse de la condition quasiclassique est donc de considérer la constante de Planck comme un paramètre "ajustable". Lorsque la constante de Planck peut être supposée petite mais non négligeable on a affaire à un cas intermédiaire dit «quasiclassique». Ceci reflète le principe de correspondance et se vérifie aisément à partir du formalisme (matriciel ou ondulatoire) de la mécanique quantique. Lorsqu'on fait ce travail, non seulement les prédictions, mais aussi les équations des deux théories deviennent identiques. Nous devons trouver les limites de validité de cette approximation en identifiant les conditions à satisfaire pour qu'une telle situation puisse être suffisamment représentative de la réalité.

Nous savons déjà que la fonction d'onde d'une particule libre, c'est-à-dire se déplaçant dans un potentiel constant, est représentée par une onde plane. Ainsi, si une particule se trouve dans un potentiel presque plat, on peut espérer représenter la fonction d'onde par une onde quasiplane dont la direction et l'amplitude varient lentement dans l'espace. Pour un système unidimensionnel, dans la recherche des états stationnaires on pose

$$\psi(x) = Ae^{iS(x)/\hbar} \quad \text{III.1}$$

Une fois cette relation insérée dans l'équation de Schrödinger on obtient

$$i\hbar S'' - S'^2 + 2m(E - U) = 0 \quad \text{III.2}$$

Pour bien faire ressortir le rôle de la constante de Planck, la solution de cette équation est représentée par une série en puissances de \hbar .

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots \quad \text{III.3}$$

L'approximation désirée détermine le nombre de termes de la série. Dans la mesure où \hbar est considéré petit mais non négligeable, nous ne conservons que les deux premiers termes. En ne conservant que les termes linéaires en \hbar , cette solution approximative portée dans l'équation III.2 donne

$$2m(E - U) - S'^2 = 0 \quad \text{III.4}$$

$$iS''_0 - 2S'_0 S'_1 = 0 \quad \text{III.5}$$

Il est important de souligner que pour arriver à l'équation III.5, on doit supposer⁵⁰

$$\hbar \left| \frac{S''(x)}{S'(x)^2} \right| \ll 1 \quad \text{III.6}$$

C'est-à-dire

$$\hbar \left| \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{S'(x)} \right] \right| \ll 1 \quad \text{III.7}$$

De cette façon, nous pouvons nous convaincre formellement que le potentiel U doit varier lentement dans l'espace pour que l'approximation WKB soit valable. En effet, s'il en est ainsi, p peut être considéré faiblement changeant; à la limite constant. Or, il s'avère que $S'(x)$ est une fonction qui ne dépend que de p . En effectuant la dérivation, et ne conservant que les termes linéaires en \hbar , on trouve que la condition exprimée par l'équation III.7 est automatiquement satisfaite. Ceci équivaut à dire que la longueur d'onde broglienne associée à la particule doit varier peu sur une distance équivalente à la longueur d'onde elle-même.

Les deux équations III.4 et III.5 sont simples à résoudre. En tenant compte des deux solutions possibles de III.5 nous avons finalement la fonction d'onde cherchée.

$$\psi(x) = \frac{A_0 e^{i\varphi_0}}{\sqrt[4]{2m[E - U(x)]}} \left[e^{i\int \sqrt{2m[E - U(x)]/\hbar} dx} + \rho e^{-i\int \sqrt{2m[E - U(x)]/\hbar} dx} \right] \quad \text{III.8}$$

Les grandeurs A_0, φ_0 et ρ , sont des constantes issues du processus d'intégration. A_0 et φ_0 sont des nombres réels tandis que ρ est, en général, complexe. Il s'agit donc de la superposition de deux ondes brogliennes se propageant en sens opposé. Il est facile de le déterminer de l'expression de la densité de courant de probabilité⁵¹

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) \quad \text{III.9}$$

C'est le paramètre ρ qui conditionne l'amplitude du courant net et son sens.

On le voit bien de l'équation III.8, *même pour une quantité de mouvement imaginaire, C'est-à-dire une énergie cinétique négative ($E < U$), la fonction d'onde reste définie.*

Le lecteur peut s'en rendre compte facilement de lui-même. Tant que

$$\int \sqrt{2m[E - U(x)]} dx = \int \rho dx = \hbar \int k dx \quad \text{III.10}$$

demeure un nombre réel, l'équation III.8 a toujours un caractère purement oscillatoire. Au contraire, si ce terme est imaginaire, l'équation III.8 a toujours un caractère exponentiel. S'il est complexe, les deux attributs se révèlent.

Ainsi, dans le cas d'un profil de barrière rectangulaire, lorsque l'énergie cinétique de la particule est positive, la fonction d'onde est dominée par son caractère oscillatoire. Il est d'autant plus important que l'énergie cinétique est fortement positive. *A contrario*, c'est le caractère exponentiel qui domine la fonction d'onde.

Pour respecter la conservation de la probabilité ou du nombre de particules, le carré de la norme de la fonction d'onde doit rester fini. Ainsi, puisqu'elle conduit à une éventuelle divergence, selon le sens de propagation de la particule, il est d'usage de rejeter l'exponentielle croissante concernée. La fonction d'onde prend alors le caractère d'une exponentielle décroissante.

Notons toutefois que *l'exponentielle croissante fait partie de la solution* et que dans certaines circonstances elle pourra se manifester. En fait, tel qu'exposé au chapitre 2, cette combinaison d'exponentielles constitue le fondement mathématique de la conception de l'effet tunnel en tant que transition quantique^{52,53}.

Naturellement, cette approche conduit à formuler l'effet tunnel en terme de théorie quantique du champ. Dans cette approche, l'effet tunnel est conçu comme l'annihilation d'une particule du côté incident de la barrière et la création d'une particule identique du côté transmis.

Soulignons qu'à proximité des points de rebroussement classique l'approximation WKB ne tient plus. En effet, l'approximation WKB est singulière dès que $E = U$.

RÉFÉRENCES DES ANNEXES

- 1 E. B. Wilson Jr, *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934)
- 2 G. Varsányi, *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, John Wiley & Sons, New York (1974)
- 3 a_1 , a_2 et a_3 sont des constantes indépendantes de la séparation interélectrode, de la température ainsi que du champ électrique.
- 4 Cette équation n'explique pas l'effet du champ électrique
- 5 Équation valide dans la limite d'un faible champ.
- 6 D. R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen & Co Ltd, Londres (1967)
- 7 S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, 2^{ème} édition, John Wiley & Sons, New York (1981)
- 8 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ème} édition, Dunod Université, Paris (1983)
- 9 G. I. Yepifanov, Yu. A. Moma, *Introduction to Solid-State Electronics* Mir, Moscou (1984)
- 10 J. Mort, D. M. Pai, (Éd.), *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier, New York (1976)
- 11 H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris (1987)
- 12 A. Isihara, *Condensed Matter Physics*, Oxford University Press, Oxford (1991)
- 13 A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to self-assembly*, Academic Press, San Diego (1991)
- 14 L. V. Keldysh, *Soviet. Phys. - Solid State* **4**, 2265 (1963)
- 15 R. H. Davis, H. H. Hosack, *J. Appl. Phys.* **34**, 864 (1963)
- 16 L. V. Iogansen, *Sov. Phys. JETP* **18**, 146 (1964)
- 17 L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Develop.* **14**, 61 (1970)
- 18 R. F. Kazarinov, R. A. Suris, *Soviet. Phys. - Semicond.* **5**, 707 (1971)
- 19 R. F. Kazarinov, R. A. Suris, *Soviet. Phys. - Semicond.* **6**, 120 (1972)

- 20 R. Tsu, L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 562 (1973)
- 21 L. L. Chang, L. Esaki, R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 593 (1974)
- 22 M. Tsuchiya, H. Sakaki, J. Yoshino, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, L466 (1985)
- 23 F. Capasso, K. Mohammed, A. Y. Cho, R. Hull, A. L. Hutchinson, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 420 (1985)
- 24 F. Capasso, K. Mohammed, A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 478 (1986)
- 25 M. Azbel, dans *Tunneling: Proceedings of the Nineteenth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry Held in Jerusalem* D. Reidel Publishing Company, (Éd.: J. Jortner, B. Pullman), Dordrecht (1986)
- 26 F. Capasso, S. Sen, A. Y. Cho, *Physica Scripta* **T19**, 199 (1987)
- 27 P. J. Price, *Phys. Rev. B* **38**, 1994 (1988)
- 28 P. J. Price, *IEEE Trans. Electron. Devices* **36**, 2340 (1989)
- 29 K. K. Choi, P. G. Newman, P. A. Folkes, G. J. Iafrate, *Phys. Rev. B* **40**, 8006 (1989)
- 30 Y. Isawa, M. Kanechika, *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 4013 (1991)
- 31 G. D. Shen, D. X. Xu, M. Willander, G. V. Hansson, *Phys. Rev. B* **45**, 9424 (1992)
- 32 Ce type de résonateur est discuté plus en détails à la section 2.1.6.4.
- 33 Z. Croitoru, *Space charges in dielectrics* dans *Progress in dielectrics*, volume 6, 103, Academic Press, (Éd.: Birks & Hart), New York (1965)
- 34 M. A. Lampert, M. Peter, *Current injection in solids*, Academic Press, New York (1970)
- 35 J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938)
- 36 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ième} édition, Bordas, Paris (1983)
- 37 E. M. Conwell, *Phys. Rev.* **103**, 51 (1956)
- 38 N. F. Mott, *Can. J. Phys.* **34**, 1356 (1956)
- 39 D. Pines, *Can. J. Phys.* **34**, 1367 (1956)
- 40 Traduction de l'auteur de «tunneling tails»
- 41 M. Sugi, K. Nembach, D. Möbius, H. Kuhn, *Solid State Comm.* **13**, 603 (1973)

- 42 M. Sugi, K. Nembach, D. Möbius, H. Kuhn, *Solid State Comm.* **15**, 1867 (1974)
- 43 M. Sugi, S. Iizima, *Phys Rev. B* **15**, 574 (1977)
- 44 M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, *Phys Rev. B* **18**, 725 (1978)
- 45 M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, K. Iriyama, *Bull. Electrotechnical Lab. (Japon)* **43**, 625 (1979)
- 46 M. Sugi, *Researches of the Electrotechnical Laboratory (Japon)* **794**, i (1978)
- 47 G. Wentzel, *Z. Phys.* **38**, 518 (1926)
- 48 H. A. Kramers, *Z. Phys.* **39**, 828 (1926)
- 49 L. Brillouin, *Comptes Rendus* **183**, 24 (1926)
- 50 L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mécanique Quantique*, 3^{ième} édition, Éditions Mir, Moscou (1975)
- 51 D. Blokhintsev, *Principes de mécanique quantique*, MIR, Moscou (1981)
- 52 J. R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **31**, 66 (1928)
- 53 J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961)

INDEX

- 1/f
 bruit 176
 accord de phase 147
 acide benzoïque 14; 82; 158; 180
 spectre vibratoire 14; 161; 162
 acide fluorhydrique 107
 acides gras 97; 116; 172; 173; 180; 201
 adsorption 182; 197
 caprique 218
 caproïque 214
 caprylique 217
 cohésion 197
 conduction 189
 conductivité 244
 constante diélectrique 128
 décanoïque 218
 déposition 116
 dodécanoïque 220
 effet tunnel 189; 241; 254
 enanthique 216
 formique 214
 hauteur de potentiel effective 204
 hendécanoïque 218
 heptanoïque 216
 hexanoïque 214
 intérêt 189; 192
 laurique 220
 lignocérique 220
 longueur 116
 octadécanoïque 118; 173; 202; 220
 octanoïque 217
 stéarique 118; 173; 202; 220
 tétracosanoïque 220
 undécanoïque 218
 adénosine triphosphate 2
 Adler 73
 adsorption spontanée 99; 121
 Aers 59
 affinité pour le substrat 96
 agitation thermique 175
 agrégation 8
 ailes 192
 Airy 37; 55
 AIS 10
 Alam 73
 alcane 122
 alimentation du spectromètre calibré 152
 aluminium 58; 97; 99; 182
 et Pb 100
 ammoniac 34
 amplificateur à accord de phase 176
 analytique
 approche 8
 Anderson 33
 angle critique 264
 angle d'inclinaison 103
 anneau porphyrine 7
 annihilation 40
 anodisation 188
 Appelbaum 73
 approche analytique 8
 approche synthétique 8
 approximation dipolaire 78; 79; 85
 approximation exponentielle 48; 65
 approximation quasiclassique 37; 80; 285
 approximation WKB 37; 80; 285
 asymétrie
 de charge 82
 spectrale de la SETI 73; 75
 ATP 2
 ATPase 3
 atténuateur 153; 155
 attribution 8
 avantages de la SETI 17
 azote liquide 106; 108; 111
 bactériochlorophylle 4
 bactériophéophytine 5
 Bakhtizin 73
 balance à torsion 114
 calibration 121
 balancement xx
 balayage spectral manuel 146
 balayeur 154; 155
 bande
 d'énergie 282
 de conduction 282
 de valence 282
 interdite 33; 77
 passante 148
 Bardeen 33; 38; 59; 69; 236; 238; 240
 barrière
 acides gras 204
 effective 46; 59
 flottante 114
 profil arbitraire 59
 profil général 50
 profil rectangulaire 45; 46; 58
 BCS 69
 Beer 54
 Bennet 73
 Benson 2
 benzène
 modes vibratoires 274
 benzoate 14
 Bethe 59; 65
 Binning 11; 33; 34
 Blodgett 9
 Bogatina 73
 bombardement atomique 196
 bord
 effet 103
 électrodes 103
 Born 36
 boson 53
 Bouguer 54
 Bourgoin 242
 Brailsford 73
 branches 189
 Brillouin 285
 Brinker 73
 Brinkman 73
 brisure de symétrie 85
 bruit
 1/f 176
 grenaille 176
 Johnson 175
 jonction MIM 268
 Nyquist 175
 particulière 176
 rose 176; 178; 180
 spectral 162; 175
 thermique 175
 C₁ 214
 C₆ 122; 208; 214
 C₇ 216
 C₈ 217
 C₁₀ 218
 C₁₁ 195; 204; 218
 C₁₂ 192; 195; 204; 208; 220
 C₁₈ 118; 173; 174; 178; 182; 193; 195; 201; 202; 205; 220
 C₂₄ 182; 195; 203; 205; 220
 cage de Faraday 144; 162
 calibration de la balance à torsion 121
 Calvin 2
 canal de conduction 73
 canal de transition 52; 73
 capacitance
 effet de la température 181
 jonction MIM 181
 parasite 126; 145
 caractéristique I-V des jonctions NIS 70
 carbométhoxyle 5
 carbonyle cétone 5
 Caroli 59; 73
 carte de numérisation 156

- cas quasiclassique 285
cassure brusque de la caractéristique courant-tension 139
centre de diffusion dynamique 51; 73; 80; 260
centre réactionnel 3; 4
CH₂
 groupes 197
 paires 197
champ électrique
 en tant que source de bruit rose 178
 statique 86
changement de conductance 81
charge partielle 73; 77; 84
charge spatiale 20; 278
chargeur 154
chemin conducteur 195; 197; 198; 202; 242
chimisorption 97; 197
chlorophylle ii; 113; 116
 agrégats 230
chlorophylle a
 agrégation 270
 déposition 119
 spectre vibratoire (adsorption spontanée) 227
 spectre vibratoire (électrodéposition) 225
 spectre vibratoire (film LB) 226
 spectre vibratoire (film solide) 224
 spectre vibratoire (rinçage) 228
 spectre vibratoire (tournoiement) 223
Chopra 58
Chow 59
Chynoweth 33
circuit de conditionnement 156
cisaillement xx
claquage Zener 33
Clausius 261
cm⁻¹ ↔ eV 13
coefficient
 réflexion 41; 43
 transmission 41
Cohen 33; 59
cohésion moléculaire 197; 203
collapse 118
Combescot 59; 73
combinaison Al-Pb 100
comportement «normal» 192
composé modèle 8
condensation 95
condition primordiale iii
condition quasiclassique 37; 80; 85; 285
conditions de manifestation de l'effet tunnel 59
Condon 33
conductance dynamique 150; 189
conductance statique 150
conduction
 mécanismes usuels 276
 volumique 276
conduction
 "localisée" 276
 ionique 276
 ohmique 276
 par bandes 283
 par sauts 20; 276; 283
 volumique 100; 131; 195; 198; 201; 208; 220; 241; 248
conductivité 65
 acide gras 241; 244; 252
 acides gras 207
 apparente 242
 décroissance exponentielle 207
 décroissance exponentielle à deux composantes 208
 effective 199
 filament 248
 groupe I (fluctuation) 208
 groupe I 207
 métaux 248
 monocouche poreuse 252
 séparation interélectrode 207
configuration
 «quatre points» 125
 électrodes 101
connecteur 102
conservation
 particules 43
 probabilité 43
contact
 NIS 70
 rectifiant 280
contamination 116
contraste 55
conversion meV ↔ cm⁻¹ 13
convertisseur courant-tension 147
Cooper 69
couches monomoléculaires
 intégrité 175; 197; 202
courant
 obscur 188
 thermique 60
 tunnel 59
courbe «normale» 189
création 40
cristaux liquides 8
critère
 de sélection 192
 de validité 47
Cutler 59
cycle de Calvin-Benson 2
cytochrome 3
Datta 73
Davis 73
Dayem 33
découplage des alimentations 144
défaut structurel 103; 195
dégradation 101
densité
 d'états 61
 de pores 198
 de probabilité 36
densité de courant de probabilité 43; 236; 286
 définition naturelle 237
 définition usuelle 237
déposition des échantillons 111
 adsorption spontanée 121
 électrodéposition 113
 film LB 113
 film solide 111
 rinçage 112
 tournoiement 111
désintégration alpha 33
désintégration radioactive 33
désorption 97; 196
dessiccateur 98
détecteur à accord de phase 148
deuxième dérivée 11; 12; 81
diagramme spatio-énergétique 58
dichotomie 192; 197; 202
diffraction aux rayons X 3
diffusion 41
 chimiosmotique 3
 matière 36
 multiple 73
diffusion tunnel élastique
 électron 41
 photon 262
diffusion tunnel inélastique
 électron 50; 51
 photon 262
diode
 à effet tunnel 33
 à vide 278
dipôle 78; 79; 82
 approximation 78; 79
 induit 73; 83; 261
 moléculaire 261
 permanent 73, 78
 résiduel 82
Dirac 39; 280
directe
 polarisation 126
disque conducteur 243
dissociation moléculaire 33
Drude 248
Duke 73
durée de l'effet tunnel 12
eau 116
écranage électromagnétique 144
EELS 10
effet
 de bord 103
 de champ 32

- de la température (sur l'ET) 59
 Fabry-Pérot 46
 Josephson 33; 70
 pile 193
 Poole-Frenkel 281
 Schottky 280
 effet tunnel 19; 38; 46; 47; 260
 acide gras 254
 de résonance 277
 élastique 32
 en présence d'une électrode supraconductrice 69
 en tant que fluctuation 33
 en tant que fluctuation 40
 en tant que transition 33
 en tant que transition 38
 généralités 32
 historique 32
 inter-bandes 33
 mise en évidence 128
 nature 35
 photonique 52; 260; 264
 résonnant 277
 séparation interélectrode limite 203
 systèmes biologiques 21
 effet tunnel inélastique 11; 33; 50
 découverte 10
 non linéaire 73
 photonique 260; 264
 électrochimie dans les jonctions Al/AlOx/É/Pb 188
 électrode
 complémentaire 58; 78; 82
 configuration 101
 de base 58; 78; 103; 182
 dissymétriques 59
 supraconductrice 69
 électrodéposition 99; 113
 électrodes d'étain
 aspect lactescent 172
 rugosité 172; 173
 voile opalin 172
 électron-dipôle 79
 éléments de matrice de la spectroscopie infrarouge 81
 émission
 de particules α 33
 froide 32; 33; 276
 limitée par charge 276
 Schottky 281
 thermo-électronique 278; 280
 épaisseur
 barrière de potentiel 19; 260
 couche d'oxyde 127
 limite 203
 oxyde d'aluminium limite 203
 équation maîtresse
 courant tunnel 62; 67
 modèle des pores 249
 modèle standard 65; 252
 Erwin Schrödinger 35
 Esaki 11; 33
 étain 99
 état vibratoire fondamental 76; 77
 état
 quantique délocalisé 73
 stationnaire cinétique 73
 virtuel 38
 étirement xx
 évaluation
 des jonctions MIM 125
 numériques 73
 évaporateur 18
 évolution scientifique 271
 excitation de modes collectifs 73
 exciton 3
 Fabry 55; 264; 277
 Fabry-Pérot
 effet 46
 facteur de qualité 201; 202; 270
 définition 131; 132; 133; 200
 désordre des monocouches 220
 dichotomie 192; 197; 198
 épaisseur d'oxyde natif 198
 groupe I et groupe II 193; 197
 indéfini 192
 monocouche adsorbée 189
 non normalisé 133
 paramètre d'intégralité 198
 séparation interélectrode 133; 134; 189; 192; 198; 207
 terminologie 134
 valeur intermédiaire 192; 193; 201; 202
 facteur pré-exponentiel 48
 Falicov 33; 59
 Fermi 39; 60; 61; 79; 280
 Fermi-Dirac
 distribution 61
 fermion 53
 Feuchtwang 59; 73
 Fick 36
 fil à torsion 114
 évolution 115
 filament
 conductivité 248
 métallique 241
 film
 auto-adsorbé 9
 Langmuir 9
 Langmuir-Blodgett 9; 113
 solide 99; 111
 finesse 55
 Fisher 11
 Fiske 33
 fissures 197
 fonction de Dirac 81
 force
 d'image 59; 65; 78; 82; 83; 85; 204; 278
 diélectrique 100
 ionique 196
 forme polaire 44
 formulation
 matricielle 35
 ondulatoire 35
 perturbatrice 59
 Fourier 265
 Fowler 33
 Fowler et Nordheim 33
 fraction trouée 200
 fractures 197
 Frenkel 20; 33; 57; 59; 276; 281; 282
 Fresnel 55
 Frohlich 69
 Fukui 245
 fusionnement de bandes 33; 283
 Gadzuk 33
 Gamme spectrale 18
 Gamow 33
 gants 98; 107
 gaz
 d'électrons libres 60; 61
 de Fermi 60
 géométrique
 sélectivité 230; 260
 George 40
 Gerber 33; 34
 Giaever 11; 33
 Ginnai iii; 172; 173; 174; 193
 Gomer 33
 Good 59
 groupe
 acétyle 5
 cétone 5
 CH₂ 197
 groupe I 193; 195; 197; 204; 207; 271
 définition 193
 groupe II 195; 198; 205; 208; 212; 220; 271
 définition 193
 Gurney 33
 Hall 73
 hamiltonien de transfert 33; 59; 236
 Handy 172; 173
 Hansma 73; 84; 163
 Harrisson 33; 59
 Hart 188
 Hatakeyama 245
 hauteur de barrière
 oxyde 204
 Heisenberg 55
 hélium liquide 101; 102
 à PA 111
 Higo 163
 Hipps 73; 85
 hochement xx
 Holm 59
 humidité
 influence sur l'oxyde d'aluminium natif 182

- hydrophilie
 test 98
 IETS 10
 Iizima 245
 image 78
 incertitude 271
 inconvénients de la SETI 18
 indium 101
 infusion 96
 injection de charges 278
 interaction
 coulombienne 84
 électron-dipôle 79
 électron-électron 69
 électron-phonon 73
 interaction inélastique
 charge partielle 84
 dipôle induit 83
 dipôle permanent 78
 mécanismes 77
 migration de charge 85
 portée 79; 80; 260; 270
 inverse
 polarisation 126
 ionisation de l'atome d'hydrogène 33
 IRAS 10
 iso-octane 113
 Jacklevic 10; 11; 33; 73; 80; 83
 Johnson
 bruit 175
 jonction
 «pn» 158
 «pn» dégénérées 33
 à effet tunnel 11
 contaminée 213
 évaluation 125
 jonction NIS 70; 101
 MIM 10; 57; 125
 MIS 11; 73
 MS 73
 préparation 98
 prise en charge 110
 Schottky 281
 singulière 193; 201
 vierge 213
 Jones 261
 Josephson 11; 33; 34
 Kane 33
 Kearns 94
 Keldysh 33
 Khondker 73
 Kirchhoff 43
 Kirtley 73; 84
 Kleiman 73
 Knochenmuss 73; 85
 Knorr 67
 Korman 163
 Kramers 285
 Kreuzer 73
 Kuhn 245
 Kukhareno 73
 Lake 73
 Lambe 10; 11; 33; 73; 80; 83
 Lambert 54
 lame de microscope 102
 Langmuir 9
 Langmuir-Blodgett 9; 97
 largeur des bandes SETI 76; 143
 laser 261
 Lea 33
 Lederer 59
 Lennard 261
 Leslie 67
 liaison asymétrique 82
 libre parcours moyen 248
 métaux 249
 Lilienfeld 33
 liquide
 cryogénique 102
 réfrigérant 106
 Livry 235
 logarithme de la conductivité tunnel 66
 loi d'Ohm 149
 longueur de chaîne limite 189; 192; 204
 Lorentz 76; 81; 143; 248; 261
 Lorenz 261
 Lucas 59
 MacArthur 1
 magnésium 5
 magnétomètres 34
 Mann 245
 Marcus 11; 73; 78
 masque 102
 masse effective 61
 Maxwell 261
 McArthur 31
 McKay 33
 mécanisme
 conduction électronique 20
 interaction inélastique 77; 78
 transport électronique 276
 mécanoptique
 relation 54
 membrane photosynthétique ii
 méthanol 98
 méthode des états stationnaires 73
 méthodologie de Langmuir et Blodgett 113
 micro-émulsion 8
 microscope
 à effet de champ 33; 34
 à effet tunnel 33; 34
 migration de charge 73; 85
 migration moléculaire 196
 MIM 10
 Miskovsky 59
 Mitrovic 59
 mobilité de surface 96; 196
 mode différentiel 144
 modèle
 cassure brusque 178
 monocouche poreuse 243; 249; 252
 standard 46; 58; 59; 64; 65; 197; 200; 204; 241; 252
 modes vibratoires usuels
 nomenclature xx
 Modinos 59; 73
 molécule
 amphiphile 114
 organique 51
 moniteur
 courant 152; 155
 tension 152; 155
 monocouche
 cohésion 242
 défauts structurels 242
 facteur de qualité 189
 poreuse 198
 Mosotti 261
 Müller 33; 34
 Murata 163
 Murphy 59
 NADP 3
 NADPH 2
 nature du substrat 196
 vCH 208
 vCH₂ 214
 vCH₃ 214
 Neofotistos 73
 nettoyage du substrat 98
 Newton 53
 nicotinamide adénine dinucléotide phosphate 2
 NIS 10
 vOH 214
 nomenclature de Wilson 16
 Nordheim 33
 noyau de condensation 96
 Nozières 59; 73
 Nyquist
 bruit 175
 Ohnishi 245
 onde évanescence 37; 39; 53; 264; 266
 Oppenheimer 33; 38
 optique
 géométrique 285
 ondulatoire 285
 or 97; 102
 ordinateur 156
 orientation des molécules 73; 103
 origine
 de l'effet tunnel 35
 du signal inélastique 72

- oscillateur moléculaire 77
oscilloscope 155; 156
Oxley iii; 163; 172; 173; 174
oxyde d'aluminium 57; 97; 182; 241
 cinétique 183
 cinétique linéaire 187; 188
 cinétique logarithmique 184
 cinétique parabolique 184
 croissance 182; 183; 187; 188
 épaisseur limite 203
 variation journalière 182
paire
 $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$ 197
 de Cooper 34; 69
 électron-trou 3
 spéciale 3
Palacin 242
paquet d'onde 42
paramètres usuels 128
Paranjape 59
parité xx
Pauli 60
performances du spectromètre
 calibré 157
Pérot 55; 264; 277
perturbateur dynamique 51; 73; 80; 260
perturbation 33; 79
pH 116; 196
phase biochimique 2
phase physicochimique 2
Phillips 33; 59
phonons 34; 52; 69
phonons virtuels 69
photon évanescent 52; 260; 261
photosynthèse 2
photosystème 3
photosystème I 3
photosystème II 3
physisorption 97; 197
piège 279
pigment 3
pile 154
 effet 193
 spectromètre 144
pincés 98
Planck 285
plasma d'oxygène 108
plasmons 52
plomb 58; 99; 101
 et Al 100
Plummer 33
point de rebroussement 37; 55; 287
Poisson
 statistique 176
polarisabilité
 macroscopique 261
 moléculaire 83; 261
polarisation
 courant 145
 directe 126
 inverse 126
 jonctions MIM 75
 spectre tunnel 75
Polymeropoulos 245
pompage 108
pompe
 à adsorption 108
 à diffusion d'huile 108
 cryogénique 108
 ionique 108
 mécanique 108
 turbomoléculaire 108
pont hydrogène 282
Poole 20; 276; 281; 282
Poole-Frenkel 281
pore 129; 195; 197; 241; 242; 268
 à «fond plat» 209; 212
 densité 242
 effectif 250
 en «V» 209; 212
 étroit 251
 larges 251
 taille 242
portée
 effective 82
 interaction inélastique 80
postulats 195
préchauffage 110
première dérivée 81
préparation des jonctions MIM 98
pression de surface 114
principe
 d'exclusion 60
 d'incertitude 49
 de Pauli 60
prise en charge des jonctions 110
Pritchard iii; 172; 173; 174
probabilité
 réflexion 43
 transmission 38; 41
processus
 anti-Stokes 76
 inélastique 12
 primaires 3
profil
 bande instrumentale 18
 de Lorentz 76; 143
 quelconque 44
 raie 81
 rectangulaire 44
 trapézoïdal 65
progression aliphatique 214
propagation des signaux
 spectromètre calibré 155
 spectromètre originel 145
propionique 5
PS I 3
PS II 3
puits de potentiel 38
quasiclassique
 condition 285; 286
quinone 3
Rabi 240
Raman 4; 84; 85; 262; 265
rampe de tension 145
rapport
 de déposition 115
 S/B 178
Rayleigh 262
recherche scientifique 271
recommandation
 bruit électromagnétique 144
 composants 145
 fréquence de modulation 144
 mise à la terre 144
réflexion
 coefficient 41
 délocalisée 55
 totale 53; 264
reflux des vapeurs 108
refroidissement des substrats 107
règle
 d'or de Fermi 39; 51
 de sélection "orientationnelle" 17; 81
 de sélection 73; 77
relation
 «mécanoptique» 54
 de De Broglie 56
renormalisation de l'ET 59
résistance
 contact entre métaux 33; 59
 jonctions MIM 67; 180
résolution 19
 spectrale 76; 143
résonnant
 effet tunnel 277
résultats
 dichotomie 192
 postulats 195
retour de masse 144
Reucroft iii
Rhodobacter sphaeroides 4
Rhodopseudomonas viridis 6
Rhodospirillum rubrum 4
Rice 33
Rinçage 99; 112
Roher 11; 33; 34
rose
 bruit 176; 178; 180
Rowell 33
Roy 33; 40
rugosité
 électrode 59; 96; 100
 pontage 173
 séparation interélectrode 129
Sagiv 245
Saint-James 59; 73

- SARI 10
 sauts multiples (conduction) 282
 SCAI 10; 17
 Scala 172; 173
 Scalapino 73; 78; 84
 SCÉI 10
 Schattke 73
 Schottky 20; 276; 280; 281
 Schrieffer 69
 Schrödinger 36; 55; 285
 SCNI 10; 17
 seconde dérivée 12; 81
 seconde quantification 40
 de l'ET 33; 59
 de l'ETI 73
 sélectivité géométrique 230; 260
 sensibilité
 de la SETI 17
 des balances à torsion 114
 séparation de charges ii; 3
 séparation interélectrode 184;
 189; 260
 limite 189; 192; 203; 204
 SERS 10
 SETI 72
 aperçu 9
 asymétrie spectrale 75; 79
 avantages 17
 inconvenients 18
 sélectivité "géométrique" 230;
 270
 signal inélastique 73
 SETIP 260; 266
 sélectivité "géométrique" 260
 Shaw 171
 Shklyarevskii 73
 signal inélastique 73; 75
 Silverstein 73
 Simmons 59; 62
 Simpson iii
 Singh 33; 40
 sites vacants 196
 sommateur 146
 Sommerfeld 38; 58; 59; 65; 248
 source d'alimentation 155
 sous-phase 116; 196
 sous-unités L et M 4
 soustracteur 154; 155
 Soven 73
 spectromètre calibré 146; 270
 alimentation 152
 atténuateur 153
 balayeur 154
 chargeur 154
 circuit 152
 formalisme 149
 moniteur de courant 152
 moniteur de tension 152
 performances 157
 principe 147
 propagation des signaux 155
 recommandations 144
 soustracteur 154
 spectromètre originel 145
 spectroscopie
 de seuil 75
 par effet tunnel inélastique 9; 72
 vibratoire 4
 SQUID 34
 SRIFI 10
 Stakelon 73
 statistique de Poisson 176
 Stokes 51; 262
 Stratton 59
 substrat
 à 77 K 174
 à TP 174
 nettoyage 98
 Sugi 245
 sulfurique-chromique 98
 super-radiance 79
 support thermostaté 103
 supraconductivité 69; 101
 symétrie 82
 de l'interaction inélastique 77
 synthétique
 approche 8
 système
 à vide 107
 multiparticules 59
 multiparticules hors équilibre 73
 ouvert 62
 Szentpály 245
 taille des pores 198
 taux de vaporisation 96
 Taylor 85; 262
 technique de dérivation 11
 Teflon^{MC} 108; 123
 température 65
 courant tunnel 76
 substrat 96; 196
 temps de résidence 96
 tension
 critique 12
 électrique intermédiaire 59
 théorie
 BCS 69
 des perturbation 38; 77
 thermo-électronique
 émission 278
 Thomson 242
 thylacoïde 2
 tige de calibration 114
 torque 114
 torsion xx
 tournoiement 99; 111
 traitement quasiclassique 285
 transfert
 LB 196
 moléculaires 196
 protons 34
 transformateur 144
 isolation 153
 transition
 de phases 197
 quantique 38; 287
 transmission
 coefficient 41
 probabilité 41
 travail d'extraction 204
 trou 129
 Tsubomura 245
 unité de pompage 108
 valeur critique 74
 Valeyev 73
 validité de l'approximation dipolaire 80
 Van der Walls 282
 Van Dijk 73
 Vandevyver 242
 vaporisation 110
 sous vide 58; 95
 thermique 110; 196
 varicap 158
 Verkin 73
 vésicule 8
 vide
 poussé 108
 primaire 108
 vieillissement du fil à torsion
 115
 vitesse de transfert 196
 Walmsley 163
 Wattamaniuk 73
 Weibel 33; 34
 Wentzel 285
 Wilde 273
 Wilson 274
 WKB 285
 Yamamoto 245
 Yanson 73
 Zener 33
 zone désertée 281