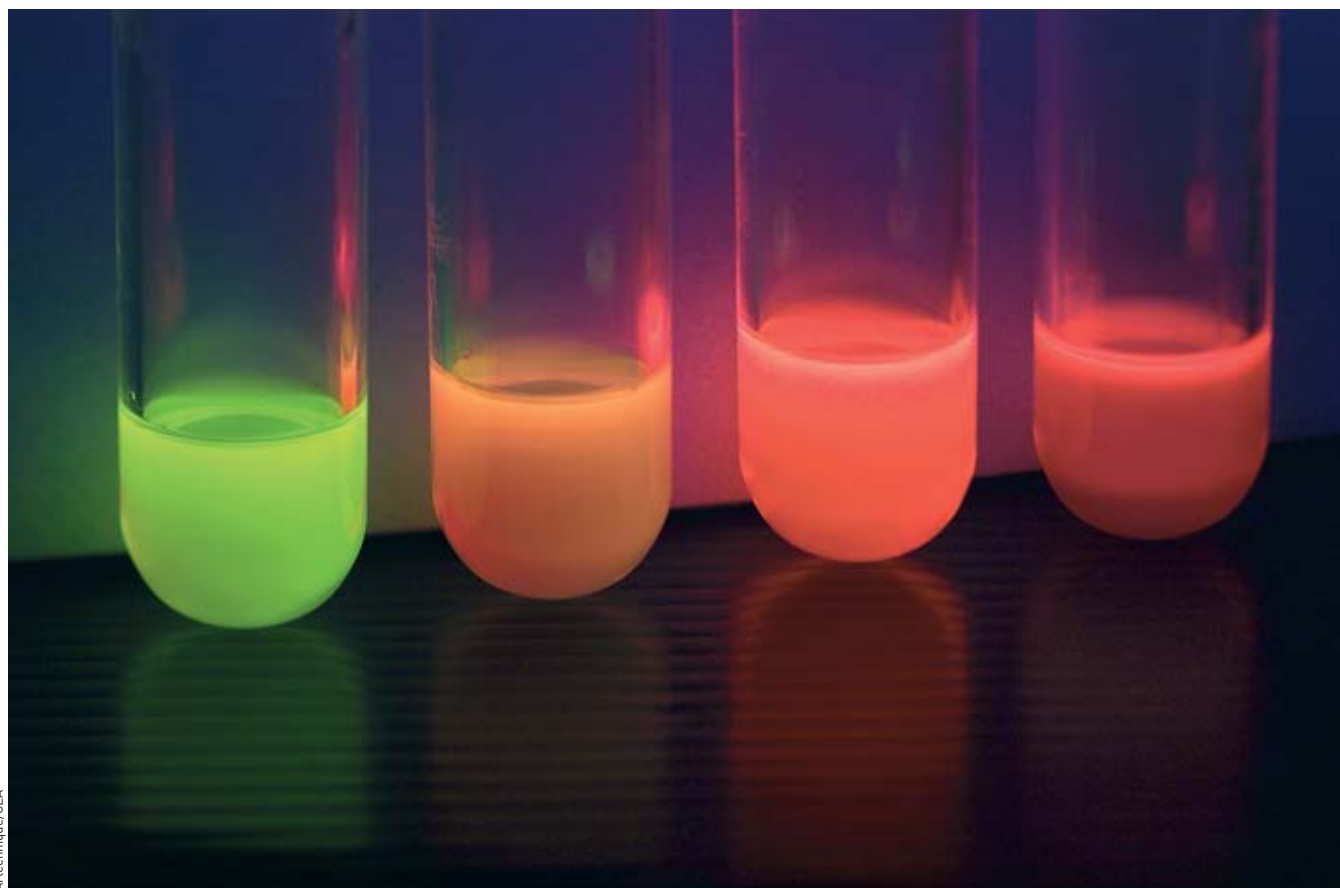


Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme

Lorsque des matériaux semi-conducteurs sont préparés sous forme de grains nanométriques, des effets quantiques apparaissent du fait de leurs faibles dimensions. Éclairés en ultraviolet, ces nanocristaux émettent de la lumière dont la couleur varie en fonction de leurs tailles. Il devient ainsi possible de fabriquer toute la palette des couleurs. Dotés de cette propriété, les nanocristaux de semi-conducteurs, souvent appelés *quantum dots*, peuvent par exemple être utilisés comme marqueurs luminescents de systèmes biologiques pour suivre l'évolution de processus biologiques dans les cellules vivantes, ou encore comme marqueurs d'objets précieux et de produits commerciaux.



Artechnique/CEA

Nanocristaux de semi-conducteurs de tailles différentes éclairés en ultraviolet.

Parmi les effets de taille spectaculaires que présentent les nano-objets, il faut souligner ceux liés au confinement **quantique** dans les **nanocristaux** de matériaux **semi-conducteurs**. Quand la taille de ces derniers diminue, leurs propriétés deviennent intermédiaires entre celles de l'**atome** isolé, aux niveaux d'énergie **discrets**, et celles du solide massif, où les niveaux se recouvrent en **bandes d'énergie**, justifiant l'appellation d'*atomes artificiels*. En particulier, le confinement quantique entraîne une augmentation de la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide, le **gap** (encadré). Cette ouverture du **gap** a un effet considérable sur les propriétés optiques. En effet, un semi-conducteur soumis à une excitation peut se désexciter en émettant par **fluorescence** des **photons**

d'énergie égale au **gap**. Cette énergie dépend du matériau semi-conducteur considéré. Dans les nanocristaux, elle dépend en plus de la taille, ce qui permet de choisir la couleur de la lumière émise par le biais du paramètre taille. Toute la gamme du **visible** à l'**infrarouge** est alors accessible.

Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents peuvent être préparés par diverses techniques physiques (**épitaxie par jets moléculaires** [encadré C], pyrolyse laser...) ou par des voies de **chimie douce**. Leur conditionnement (déposés sur substrat, en solution) diffère suivant la technique de synthèse, mais les concepts physiques énoncés ci-dessus restent valables. Dans cet article, seront présentés deux exemples de nanocristaux de semi-conducteurs élaborés soit sous forme **colloïdale**

Des effets de taille dans les nanocristaux de semi-conducteurs

À l'état massif, un **semi-conducteur non dopé** présente une **bande de valence**, pleine, et une **bande de conduction**, vide, séparées par une **bande interdite**, le **gap**, de largeur E_g . Par excitation lumineuse avec des **photons** d'énergie $h\nu_{exc} \geq E_g$ (h , **constante de Planck**; ν , fréquence du rayonnement), il est possible de transférer un **électron** de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi de créer un **trou** dans la bande de valence. La **fluorescence** correspond à la recombinaison radiative de cette **paire électron-trou** (ou **exciton**) par émission d'un photon d'énergie $h\nu_{fluo} = E_g$, l'excès d'énergie $h\nu_{exc} - h\nu_{fluo}$ étant évacué sous forme de chaleur. La fluorescence est d'autant plus probable que la température est faible et que le semi-conducteur contient peu de défauts de structure.

Du fait du nombre fini d'**atomes** et du confinement **quantique**, les **bandes d'énergie** d'un nanocristal se scindent en niveaux **discrets**, dont l'écart augmente lorsque le rayon r du nanocristal diminue. C'est en particulier le cas des niveaux qui déterminent le **gap** (figure de gauche). En première approximation, le **gap** E_g de nanocristaux sphériques est donné par la formule :

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

Dans cette équation, le premier terme E_g^{solide} correspond au **gap** du cristal massif. Le deuxième terme en $1/r^2$ dit de **confinement quantique** est calculé dans l'hypothèse d'un nanocristal sphérique où sont confinés un électron et un trou de masses effectives respectives m_e^* et m_h^* (paramètres sans dimension). La masse effective est un facteur correctif à appliquer à la masse de l'électron libre pour tenir compte de la courbure des bandes de valence et de conduction au voisinage du **gap** d'énergie. m_e représente la masse de l'électron ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) et \hbar le **quantum** de moment cinétique ($\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ J.s). Le dernier terme de l'équation se rapporte à l'**attraction coulombienne** entre l'électron et

le trou. ϵ (sans dimension) est la **permittivité diélectrique** statique du matériau relative à celle du **vide** ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854$ pF/m). e correspond à la charge électrique de l'électron ($e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Le confinement quantique entraîne une augmentation du **gap** lorsque r diminue, d'autant plus marquée que r est faible (variation en $1/r^2$). L'équation permet d'évaluer E_g pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs à partir des paramètres du solide massif (figure de droite). Sous excitation lumineuse appropriée, les nanocristaux peuvent réémettre par fluorescence des photons d'énergie égale au **gap**. Avec différents semi-conducteurs, une large plage d'énergies de **gap** est ainsi couverte, soit une gamme spectrale allant du **proche infrarouge** au **proche ultraviolet**.

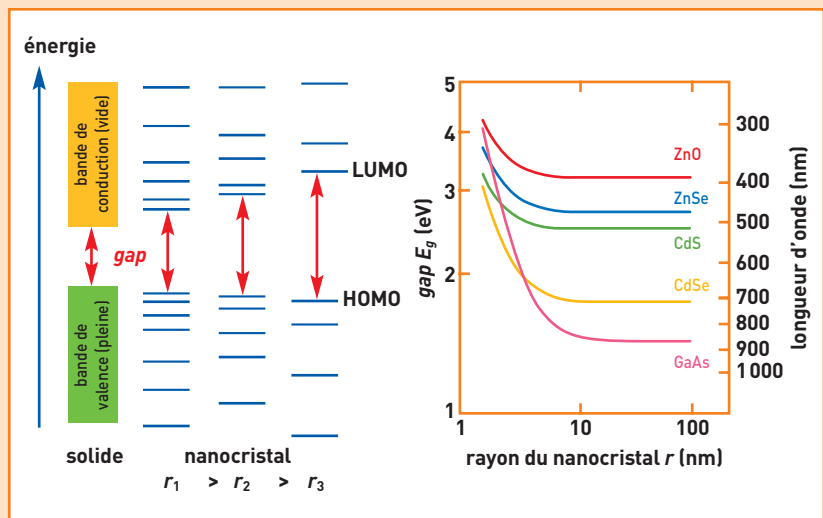


Figure. À gauche, évolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante (le remplissage des niveaux électroniques et des bandes d'énergie n'est pas indiqué). HOMO et LUMO représentent respectivement le dernier niveau occupé et le premier niveau vide. À droite, variation théorique du **gap** calculé à partir de l'équation pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs : oxyde de zinc ZnO, séléniure de zinc ZnSe, sulfure de cadmium CdS, séléniure de cadmium CdSe et arséniure de gallium GaAs.

par des voies de chimie douce, soit par pyrolyse laser. Ces techniques sont utilisées respectivement au Département de recherche fondamentale sur la matière condensée (DRFMC) au CEA/Grenoble et au Département de recherche sur l'état condensé, les atomes et les molécules (Drecam) au CEA/Saclay. Enfin, des propriétés particulières et quelques applications seront évoquées.

Des nanocristaux de semi-conducteurs élaborés par chimie douce

Parmi les différentes méthodes de synthèse par chimie douce, la voie dite **synthèse organométallique**, et les voies dérivées, est la plus efficace en termes de contrôle de la taille et de brillance des nanocristaux. Cette méthode, mise au point en 1993 par l'équipe de Mounji Bawendi (*Massachusetts Institute of Technology MIT*, États-Unis) sur des nanocristaux de CdE (E étant un chalcogène : soufre S, séléniure Se ou tellure Te), a été étendue depuis à divers semi-conducteurs II-VI (séléniure de zinc ZnSe, tellurure de mercure HgTe...) et III-V (phosphore d'indium InP, arséniure d'indium InAs...). Elle repose sur la différenciation dans le temps de la **nucléation**

et de la **croissance de germes** (figure 1a). En pratique, les réactifs (un précurseur organométallique et un précurseur chalcogène approprié pour des nanocristaux du type séléniure de cadmium CdSe) sont rapidement injectés dans un solvant "**coordinant**" à haute température, vers 300 °C. La concentration des précurseurs augmente alors soudainement au-dessus du seuil de nucléation, créant une sursaturation que la formation de germes permet de diminuer. Dans le cas de figure idéal, tous les germes de cristaux se forment simultanément et connaissent une croissance identique jusqu'à ce que les précurseurs dans la solution soient consommés. Il est alors possible d'effectuer d'autres injections de réactifs pour augmenter la taille moyenne des particules. Dans la plupart des cas, la croissance est suivie par un second processus nommé **maturation d'Ostwald** qui entraîne la croissance des particules les plus grandes au détriment des plus petites, du fait des différences des énergies de surface. La maturation d'Ostwald tend à élargir la distribution de tailles. En arrêtant la réaction avant ce stade, des nanocristaux ayant une dispersion en taille de quelques pour-cent sont obtenus pour le CdSe. Les échantillons se présentent sous forme d'une solution colloïdale de nano-

particules avec un cœur cristallin (CdSe...) passivé⁽¹⁾ par une couche de **ligands organiques hydrophobes**. Le rendement quantique de fluorescence, qui correspond à la probabilité d'émission d'un photon par fluorescence après excitation du nanocrystal par un premier photon, est limité à quelques % à température ambiante, du fait d'une passivation incomplète de la surface par les ligands. La croissance épitaxiale d'une coquille d'un semi-conducteur de *gap* supérieur autour des nanocristaux améliore cette passivation et permet d'atteindre des rendements quantiques supérieurs à 50 % pour des nanocristaux de CdSe recouverts de ZnSe ou de ZnS. La croissance de la coquille se fait en solution sur la base des principes évoqués ci-dessus autour des nanocristaux qui agissent comme germes.

(1) Passivation : phénomène, naturel ou provoqué, de modification de la surface d'un matériau et qui le rend capable de s'opposer à un processus actif. Ici, la couche de passivation (ligands organiques) qui entoure le cœur évite le transfert de l'excitation (la paire électron-trou) vers des centres de recombinaison non radiative situés à l'interface avec le milieu extérieur.



Artechnique/CEA

Synthèse de nanocristaux de semi-conducteurs. Ici, enrobage de nanocristaux de CdSe par une coquille de ZnSe/ZnS pour améliorer leurs propriétés optiques.

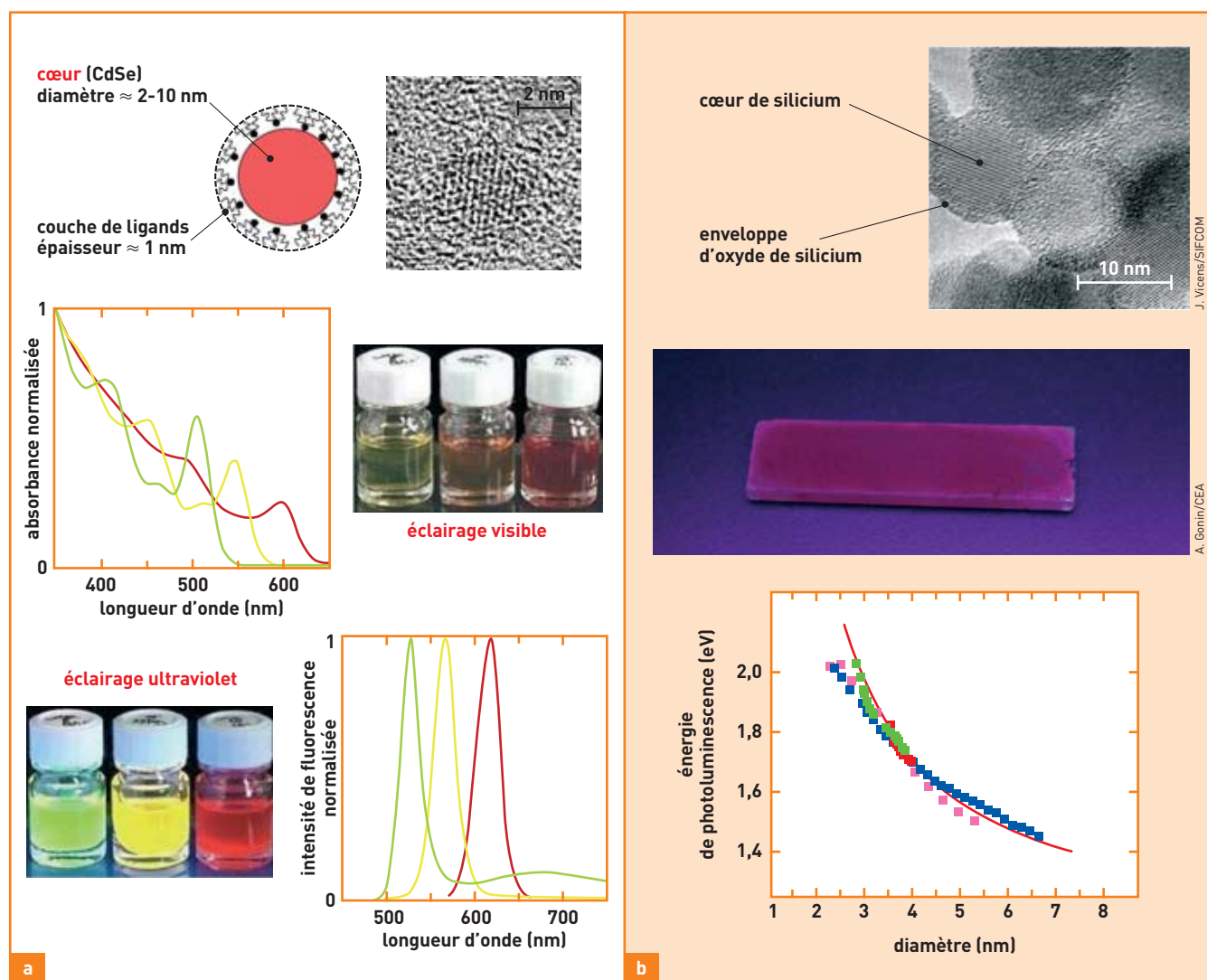
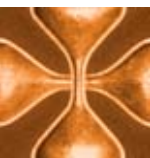


Figure 1.
a) En haut, schéma et image par microscopie électronique à transmission (MET) d'un nanocrystal de CdSe (cœur seul). En dessous, spectres d'absorption et de fluorescence à température ambiante de dispersions colloïdales de nanocristaux de CdSe de diamètre 2,8 nm (vert), 3,8 nm (jaune) et 5 nm (rouge) avec en regard les flacons.
b) En haut, cliché de MET de nanocristaux de silicium présentant un cœur de silicium pur et une coquille de silice (oxyde de silicium) liée à l'oxydation partielle du nanocrystal. Au milieu, photo montrant la caractérisation des cristaux de silicium photoluminescents sous éclairage ultraviolet. En bas, variation de l'énergie du pic de photoluminescence lorsque la taille diminue (carrés) comparée à la prédiction du **modèle** de confinement quantique (ligne continue).



Par étapes successives, des architectures multicouches complexes aux propriétés photophysiques particulières peuvent ainsi être créées. Les quantités restent en revanche limitées à environ une centaine de milligrammes par synthèse et diminuent avec le nombre d'étapes.

Des nanocristaux de silicium fabriqués par pyrolyse laser

La chimie douce s'applique mal au cas du **silicium**. Les nanocristaux de silicium peuvent être élaborés à partir du silicium massif, par exemple par traitement électrochimique d'un *wafer* de silicium, mais la méthode la plus intéressante est la croissance en phase gazeuse par pyrolyse laser d'un flux de silane (SiH_4). La radiation laser infrarouge utilisée provoque la dissociation du silane sous l'effet de la chaleur et la formation d'une vapeur sursaturée de silicium au sein de laquelle la nucléation puis la croissance de nanocristaux ont lieu (figure 1b). Ce procédé très efficace permet un contrôle de la taille des nanocristaux *via* la pression partielle en silicium dans le milieu réactif. La dispersion en taille est plus large que par les voies de chimie douce, mais cette méthode permet d'obtenir quelques grammes par heure. Ces nanocristaux sont passivés en surface par **oxydation** naturelle ou contrôlée. Ils peuvent ensuite être dispersés en solution pour être **fonctionnalisés**.

Le silicium présente la particularité d'être un semi-conducteur à **gap indirect** : l'émission (ou l'absorption) d'un photon est interdite au niveau du *gap*. Cette transition nécessite l'intervention d'un **phonon**, processus nettement moins rapide. De ce fait, la **paire électron-trou**, une fois créée, a une espérance de vie très longue dans le silicium massif, de l'ordre d'un millième de seconde, soit un million de fois plus que dans les semi-conducteurs à **gap direct** de type CdSe. Toutefois, pendant ce temps, l'**exciton** peut tomber sur un défaut de structure du cristal qui provoquera la recombinaison de la paire électron-trou sans émission de lumière : la probabilité d'émission de la lumière est

ainsi très faible dans le silicium massif. La situation est différente dans les nanocristaux de silicium. En effet, l'espace restreint dans lequel est confinée la paire électron-trou fait que la probabilité de désexcitation lumineuse augmente. De plus, la présence de défauts structuraux est faible (inversement proportionnelle au volume du nanocristal) et les défauts de surface sont minimisés par la passivation. Une augmentation de plusieurs ordres de grandeur du rendement quantique est alors observée quand la taille diminue, pour atteindre au moins 10 %. Dans le même temps, l'ouverture du *gap* entraîne le décalage du pic de **photoluminescence** depuis l'infrarouge vers le rouge et l'orange, voire le bleu pour les plus petits cristaux. La durée de vie des excitons diminue de façon exponentielle suivant la valeur du *gap* mais reste cependant très élevée, entre 10 et 100 microsecondes. Ces durées de vie, associées à des rendements quantiques élevés, sont intéressantes pour les applications en biologie, car elles donnent accès à des observations sélectives sur des temps longs. Il suffit en effet de retarder un peu l'observation de l'émission de lumière après l'excitation pour se débarrasser de l'émission parasite rapide émise dans le milieu.

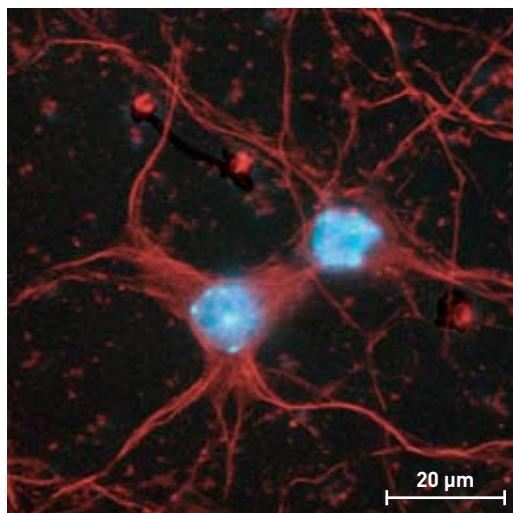
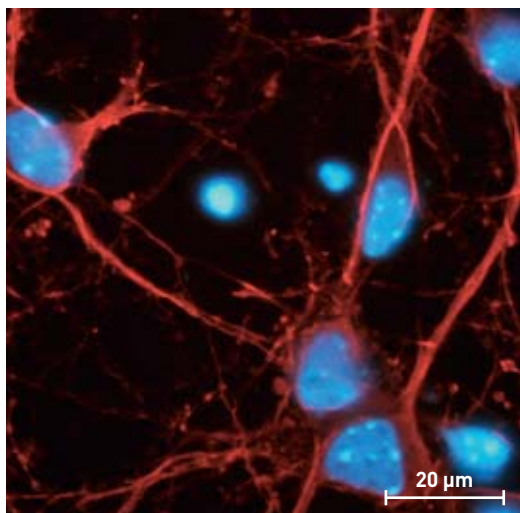
Des applications potentielles prometteuses

Quel que soit leur mode de synthèse, l'enrobage des nanocristaux conditionne leur stabilité dans différents solvants. Les nanocristaux de CdSe issus de la synthèse organométallique sont ainsi hydrophobes. En agissant sur leur enrobage, par échange de ligands par exemple, il est possible de modifier ce caractère et de rajouter des fonctionnalités chimiques en vue d'un greffage à d'autres **molécules**, biomolécules, **polymères**, etc. (voir *Doter les nano-objets de propriétés nouvelles par greffage moléculaire*). Cette étape de fonctionnalisation peut être délicate, car elle est capable d'affecter de manière importante les propriétés photophysiques du nanocristal.



Réacteur de synthèse de nanocristaux fluorescents, par pyrolyse laser.

A. Gomin/CEA



CEA/D. Grünwald et A. Dupuis

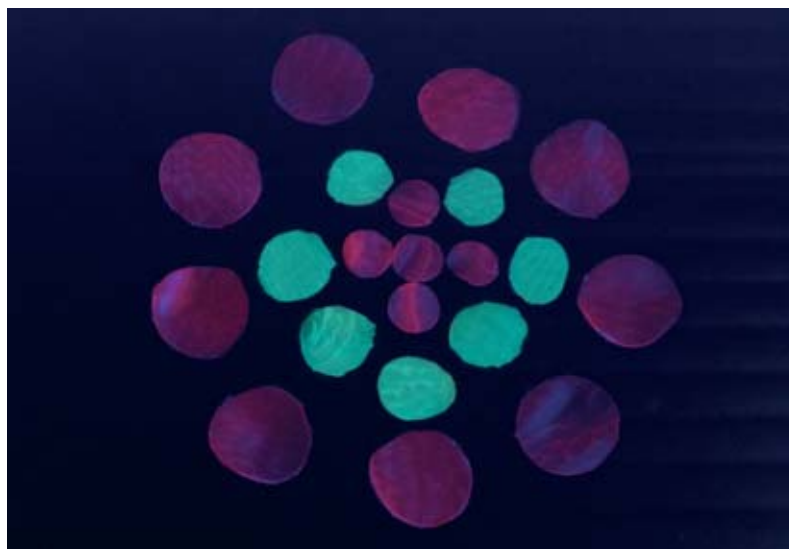
Images (en fausses couleurs) par microscopie de fluorescence de cellules neuronales d'embryon de souris marquées avec, à gauche, un fluorophore organique standard en biologie, la cyanine 3, et à droite, des nanocristaux semi-conducteurs fluorescents de CdSe recouverts d'une coquille de ZnSe. Dans les deux cas, l'ADN nucléaire est marqué par un autre fluorophore organique (en bleu).

En termes d'applications, les potentialités des nanocristaux semi-conducteurs fluorescents sont nombreuses. Tout d'abord, ce sont des fluorophores⁽²⁾ inorganiques aux propriétés optiques flexibles en terme d'excitation/fluorescence. Ils sont aussi brillants que les fluorophores organiques et surtout beaucoup plus robustes au **photo-blanchiment**. En effet, sous éclairage permanent, la fluorescence des nanocristaux persiste pendant plusieurs heures alors qu'elle s'éteint en quelques minutes pour les fluorophores organiques les plus performants comme l'Alexa Fluor®. Les nanocristaux représentent ainsi une alternative avantageuse aux fluorophores organiques dans des applications nécessitant un marquage fluorescent comme en biologie, en biotechnologies (**biopuces...**) ou en imagerie médicale (détection de certaines tumeurs cancéreuses par voie optique). Incorporés dans des billes plastiques **micro-métriques**, ils peuvent servir à créer des codes-barres discrets pour marquer des objets précieux ou des produits commerciaux.

Par ailleurs, les nanocristaux entrent dans la composition de nouveaux matériaux pour des applications en optoélectronique. Le couplage à des polymères conducteurs comme le polythiophène, qui sont en fait des semi-conducteurs organiques, conduit à des matériaux hybrides inorganique-organique permettant la conversion de la lumière solaire en courant. Ces matériaux combinent la flexibilité des propriétés optiques des nanocristaux à la facilité de mise en œuvre des polymères. Dans des conditions différentes de couplage, de tels matériaux peuvent servir de composants actifs dans des **diodes** électroluminescentes pour l'affichage. Les nanocristaux sont également susceptibles d'être à la base de matériaux actifs dans des dispositifs comme les lasers.

Élargir la gamme des nanocristaux

Les exemples présentés portent sur des nanocristaux de forme sphérique, qui sont les prototypes d'objets ponctuels sans dimension (0D). Les méthodes de chimie douce se perfectionnent et permettent maintenant



Artechnique/CEA

Les méthodes de chimie douce permettent d'élaborer des nanocristaux semi-conducteurs fluorescents de formes très variées.

de préparer des nanocristaux avec toute une palette de formes (nanofils, tétrapodes...) intermédiaires entre l'objet 0D et 1D, alliant un ou plusieurs matériaux. De même, plusieurs équipes rapportent la formation de nanofils de silicium. Il est prévisible que cette évolution se poursuivra, conduisant à une maîtrise de plus en plus poussée de la topologie, de la composition, voire de la structure cristalline.

En termes d'applications, des nanocristaux adaptés au marquage fluorescent en biologie sont disponibles dans le commerce. Du côté du **photovoltaïque**, les cellules solaires à base de nanocristaux restent des objets de laboratoire. Toutefois, la recherche sur ce thème est très active. Il est aisé d'imaginer qu'au-delà des applications citées, d'autres inattendues, tirant avantage des propriétés étonnantes de ces nano-objets, devraient voir le jour dans le futur.

➤ **Frédéric Chandezon*** et **Cécile Reynaud****

Direction des sciences de la matière

*CEA centre de Grenoble

**CEA centre de Saclay

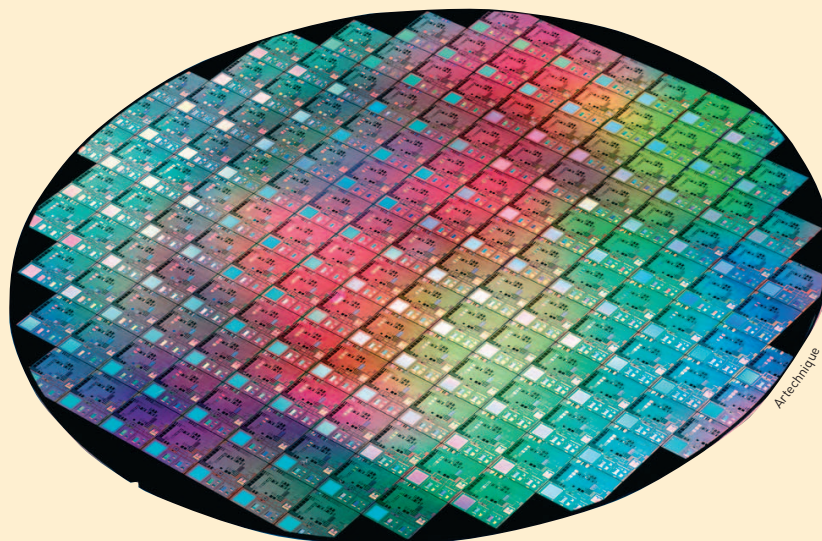
(2) Fluorophore: molécule ou nano-objet capable d'émettre par fluorescence de la lumière à des longueurs d'onde plus élevées que la longueur d'onde absorbée.

A Du monde macroscopique au nanomonde, ou l'inverse...

Afin de se représenter plus aisément les dimensions des objets micro et nanoscopiques*, il est pratique de procéder à des comparaisons et courant de faire correspondre différentes échelles, par exemple celle du monde du vivant, de la molécule à l'homme, et celle des objets manipulés ou fabriqués par lui (figure). Cette correspondance entre "artificiel" et "naturel" permet, par exemple, de voir que des **nanoparticules** fabriquées artificiellement sont plus petites que des globules rouges.

Un autre mérite de cette juxtaposition est d'illustrer les deux grandes façons

*Du grec *nano* qui signifie "tout petit" et est utilisé comme préfixe pour désigner le milliardième (10^{-9}) d'une unité. En l'occurrence, le **nanomètre** ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, soit un milliardième de mètre) est l'unité reine du monde des nanosciences et des nanotechnologies.



Tranche de silicium de 300 mm réalisée par l'Alliance Crolles2, illustration de la démarche *top-down* actuelle de la microélectronique.

d'élaborer des objets ou des systèmes nanométriques : la voie descendante (*top-down*) et la voie ascendante (*bottom-up*). Deux chemins mènent en effet au nanomonde : la fabrication moléculaire, qui passe par la manipulation d'**atomes** individuels et la construction à partir de la base, et l'ultraminaturisation, qui produit des systèmes de plus en plus petits.

La voie descendante est celle du monde artificiel, qui part de matériaux macroscopiques, ciselés par la main de l'homme puis par ses instruments : c'est elle qu'a empruntée l'électronique depuis plusieurs dizaines d'années, principalement avec le **silicium** comme substrat, et ses "tranches" (*wafers*) comme entités manipulables. C'est d'ailleurs la microélectronique qui a largement contribué à donner à cette voie le nom anglais sous laquelle elle

est connue. Mais il ne s'agit plus seulement d'adapter la miniaturisation de la filière silicium actuelle, mais aussi de prendre en compte, pour s'en prémunir ou les utiliser, les phénomènes physiques, **quantiques** en particulier, qui apparaissent aux faibles dimensions.

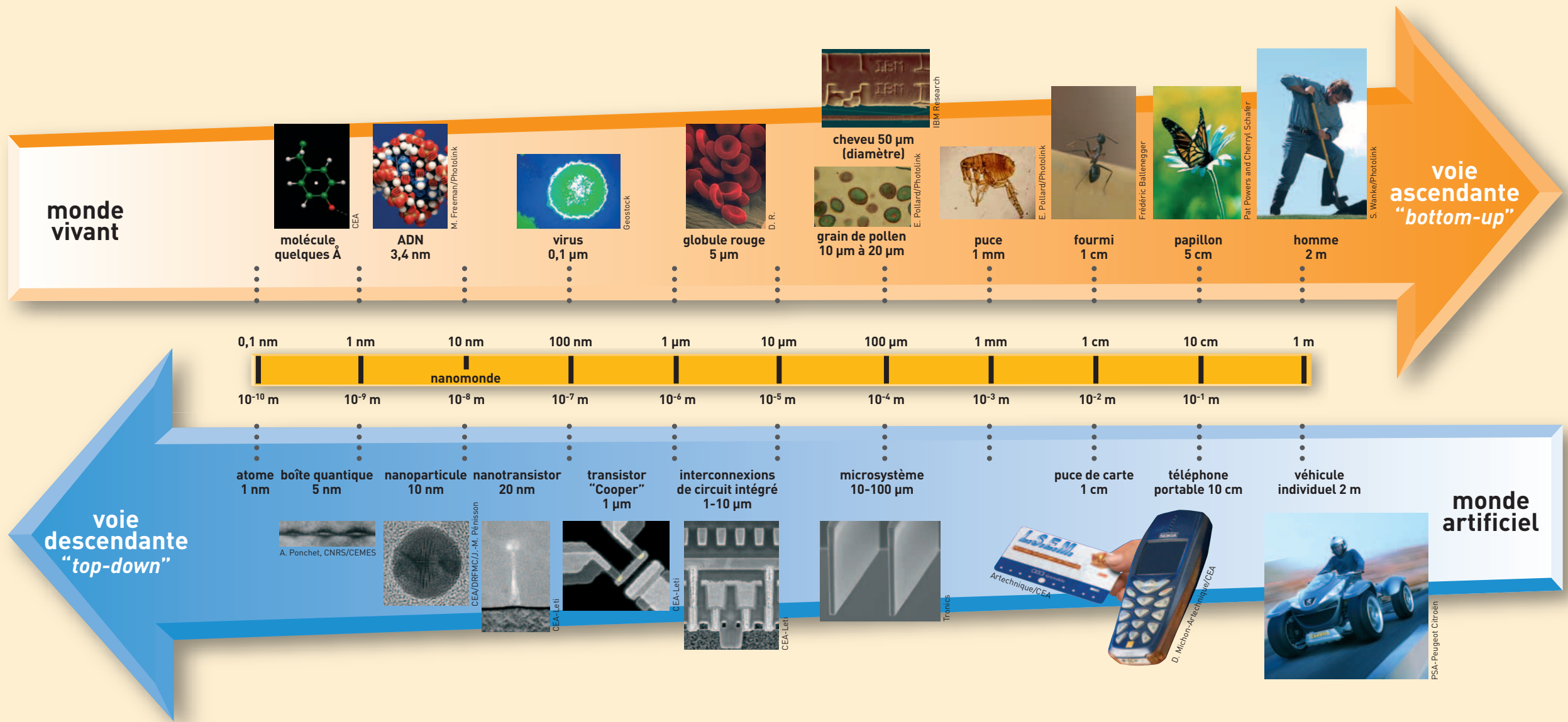
La voie ascendante peut permettre de passer outre ces limites physiques et aussi de réduire les coûts de fabrication, en utilisant notamment l'**auto-assemblage** des composants. C'est elle que suit la vie en pratiquant l'assemblage de molécules pour créer des **protéines**, enchaînement d'acides aminés que des super-molécules, les **acides nucléiques** (ADN, ARN), savent faire produire au sein de cellules pour former des organismes, les faire fonctionner et se reproduire tout en se complexifiant. Cette voie, dite "*bottom-up*", vise à orga-

niser la matière à partir de "briques de base", dont les atomes eux-mêmes sont les plus petits constituants, à l'instar du monde vivant. La nanoélectronique du futur cherche à emprunter cette voie d'assemblage pour aboutir à moindre coût à la fabrication d'éléments fonctionnels.

Les **nanosciences** peuvent ainsi être définies comme l'ensemble des recherches visant à la compréhension des propriétés (physiques, chimiques et biologiques) des nano-objets ainsi qu'à leur fabrication et à leur assemblage par auto-organisation.

Les **nanotechnologies** regroupent l'ensemble des savoir-faire qui permettent de travailler à l'échelle moléculaire pour organiser la matière afin de réaliser ces objets et matériaux, éventuellement jusqu'à l'échelle macroscopique.

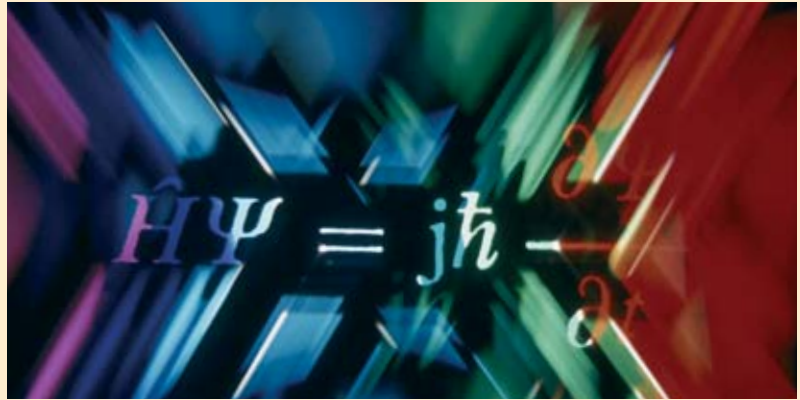
A (Suite)



B Quelques repères de physique quantique

La **physique quantique** (historiquement dénommée mécanique quantique) est l'ensemble des lois physiques qui s'appliquent à l'échelle microscopique. Fondamentalement différentes de la plupart de celles qui semblent s'appliquer à notre propre échelle, elles n'en constituent pas moins le socle global de la physique à toutes ses échelles. Mais à l'échelle macroscopique, ses manifestations ne nous apparaissent pas étranges, à l'exception d'un certain nombre de phénomènes *a priori* curieux, comme la **supraconductivité** ou la superfluidité, qui justement ne s'expliquent que par les lois de la physique quantique. Au demeurant, le passage du domaine de validité des lois paradoxales de cette physique à celui des lois, plus simples à imaginer, de la physique classique peut s'expliquer d'une façon très générale, comme cela sera évoqué plus loin.

La physique quantique tire son nom d'une caractéristique essentielle des objets quantiques : des caractéristiques comme le moment angulaire (**spin**) des particules sont des quantités **discrètes** ou discontinues appelées **quanta**, qui ne peuvent prendre que des valeurs multiples d'un *quantum* élémentaire. Il existe de même un **quantum d'action** (produit d'une énergie par une durée)



D. Sarrault/CEA

“Vue d'artiste” de l'équation de Schrödinger.

appelé **constante de Planck** (h), dont la valeur est de $6,626 \cdot 10^{-34}$ joule-seconde. Alors que la physique classique distingue *ondes* et *corpuscules*, la physique quantique englobe en quelque sorte ces deux concepts dans un troisième, qui dépasse la simple dualité onde-corpuscule entrevue par Louis de Broglie, et qui, quand nous tentons de l'appréhender, semble tantôt proche du premier et tantôt du deuxième. L'objet quantique constitue une entité inséparable de ses conditions d'observation, sans attribut propre. Et cela, qu'il s'agisse d'une particule – en aucun cas assimilable à une bille minuscule qui suivrait une quelconque trajectoire – de lumière

(**photon**) ou de matière (**électron, proton, neutron, atome...**).

Cette caractéristique donne toute sa force au **principe d'incertitude d'Heisenberg**, autre base de la physique quantique. Selon ce principe [d'*indétermination* plutôt que d'*incertitude*], il est impossible de définir avec précision à un instant donné à *la fois* la position d'une particule et sa vitesse. La mesure, qui reste possible, n'aura jamais une précision meilleure que h , la constante de Planck. Ces grandeurs n'ayant pas de réalité intrinsèque en dehors du processus d'observation, cette détermination simultanée de la position et de la vitesse est simplement impossible.

B (Suite)

C'est qu'à tout instant l'objet quantique présente la caractéristique de *superposer* plusieurs états, comme une onde peut être le résultat de l'*addition* de plusieurs autres. Dans le domaine quantique, la hauteur d'une onde (assimilable à celle d'une vague par exemple) a pour équivalent une **amplitude de probabilité** (ou onde de probabilité), nombre complexe associé à chacun des états possibles d'un système qualifié ainsi de quantique. Mathématiquement, un état physique d'un tel système est représenté par un **vecteur d'état**, fonction qui, en vertu du principe de superposition, peut s'ajouter à d'autres. Autrement dit, la somme de deux vecteurs d'état possibles d'un système est *aussi* un vecteur d'état possible du système. De plus, le produit de deux espaces vectoriels est aussi la somme de produits de vecteurs, ce qui traduit l'**intrication** : un vecteur d'état étant généralement étalé dans l'espace, l'idée de localité des objets ne va plus de soi. Dans une paire de particules intriquées, c'est-à-dire créées ensemble ou ayant déjà interagi l'une sur l'autre, décrite par le *produit* et non par la *somme* de deux vecteurs d'état individuels, le destin de chacune est lié à celui de l'autre, quelle que soit la distance qui pourra les séparer. Cette caractéristique, également appelée *l'enchevêtrement quantique d'états*, a

des implications vertigineuses, sans parler des applications imaginables, de la cryptographie quantique à – pourquoi ne pas rêver ? – la téléportation.

Dès lors, la possibilité de prévoir le comportement d'un système quantique n'est qu'une prédictibilité probabiliste et statistique. L'objet quantique est en quelque sorte une "juxtaposition de possibles". Tant que la mesure sur lui n'est pas faite, la grandeur censée quantifier la propriété physique recherchée n'est pas strictement définie. Mais dès que cette mesure est engagée, elle détruit la **superposition quantique**, par *réduction du paquet d'ondes*, comme Werner Heisenberg l'énonçait en 1927.

Toutes les propriétés d'un système quantique peuvent être déduites à partir de l'équation proposée l'année précédente par Erwin Schrödinger. La résolution de cette **équation de Schrödinger** permet de déterminer l'énergie du système ainsi que la **fonction d'onde**, notion qui a donc tendance à être remplacée par celle d'amplitude de probabilité.

Selon un autre grand principe de la physique quantique, le **principe (d'exclusion) de Pauli**, deux particules identiques de spin $\frac{1}{2}$ (c'est-à-dire des **fermions**, en particulier les électrons) ne peuvent avoir à la fois la même position, le même spin et la même vitesse (dans les limites

posées par le principe d'incertitude), c'est-à-dire se trouver dans le même *état quantique*. Les **bosons** (en particulier les photons), ne suivent pas ce principe et peuvent se trouver dans le même état quantique.

La coexistence des **états superposés** donne sa **cohérence** au système quantique. Dès lors, la théorie de la **décohérence quantique** peut expliquer pourquoi les objets macroscopiques ont un comportement "classique" tandis que les objets microscopiques, atomes et autres particules, ont un comportement quantique. Plus sûrement encore qu'un dispositif de mesure pointu, "l'environnement" (l'air, le rayonnement ambiant, etc.) exerce son influence, éliminant radicalement toutes les *superpositions d'état* à cette échelle. Plus le système considéré est gros, plus il est en effet couplé à un grand nombre de degrés de liberté de cet environnement. Et donc moins il a de "chances" – pour rester dans la logique probabiliste – de sauvegarder une quelconque cohérence quantique.

POUR EN SAVOIR PLUS

Étienne KLEIN, *Petit voyage dans le monde des quanta*, Champs, Flammarion, 2004.

C L'épitaxie par jets moléculaires

La fabrication des **puits quantiques** utilise la technique d'**épitaxie** (du grec *taxi* (ordre) et *epi* (dessus) par jets moléculaires (en anglais MBE, pour *Molecular Beam Epitaxy*). Le principe de cette technique de dépôt physique, développée initialement pour la croissance **cristalline** des **semi-conducteurs** de la famille III-V, est fondé sur l'évaporation des différents constituants purs du matériau à élaborer dans une enceinte où est maintenu un vide poussé (pression pouvant être de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ mbar) afin d'éviter toute pollution de la surface. Un ou des jets thermiques d'**atomes** ou de **molécules** réagissent sur la surface propre d'un substrat monocristallin, placé sur un support maintenu à haute température (quelques centaines de °C), qui sert de trame pour former un film dit épitaxique. Il est ainsi possible de fabriquer des empilements de couches aussi fines que le milliardième de millimètre, c'est-à-dire composées de seulement quelques plans d'atomes.

Les éléments sont évaporés ou sublimés à partir d'une source de haute pureté, placée dans une **cellule à effusion** (chambre dans laquelle un flux moléculaire passe d'une région où règne une pression donnée à une région de plus basse pression) chauffée par **effet Joule**.

La croissance du film peut être suivie *in situ* et en temps réel en utilisant diverses sondes structurales et analytiques, en particulier des techniques d'étude de la qualité des surfaces et de leurs transitions de phase par diffraction électronique en incidence rasante, LEED (pour *Low energy electron diffraction*) ou RHEED (pour *Reflection high-energy electron diffraction*) et diverses méthodes **spectroscopiques** (spectroscopie d'**électrons** Auger, SIMS (spectrométrie de masse d'**ions** secondaires), spectrométrie de photoélectrons XPS par **rayons X** et UPS (*Ultraviolet photoelectron spectroscopy*).

La technique d'épitaxie par jets moléculaires s'est étendue à d'autres semi-

conducteurs que les III-V, à des métaux et à des isolants, se développant avec les progrès des techniques d'*ultravide*. Le vide régnant dans la chambre de croissance, dont la conception varie en fonction de la nature du matériau à déposer, doit en effet être meilleure que 10^{-11} mbar pour permettre la croissance d'un film de haute pureté et d'excellente qualité cristalline à des températures de substrat relativement basses. Il s'agit de qualité de vide lorsque le bâti est au repos. Pour la croissance d'arséniures, par exemple, le vide résiduel est de l'ordre de 10^{-8} mbar dès que la cellule d'arsenic est portée à sa température de consigne pour la croissance. Le pompage pour atteindre ces performances fait appel à plusieurs techniques (pompage ionique, cryopompage, sublimation de titane, pompes à diffusion ou turbomoléculaires). Les principales impuretés (H_2 , H_2O , CO et CO_2) peuvent présenter des pressions partielles inférieures à 10^{-13} mbar.