



HAL
open science

Contribution à l'étude des contacts atomiques et moléculaires ponctuels

Thomas Leoni

► **To cite this version:**

Thomas Leoni. Contribution à l'étude des contacts atomiques et moléculaires ponctuels. Matière Condensée [cond-mat]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2009. Français. NNT : . tel-00412904

HAL Id: tel-00412904

<https://theses.hal.science/tel-00412904v1>

Submitted on 2 Sep 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE

AIX-MARSEILLE II

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIÈRE

Par

Thomas LEONI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Mention : Sciences des Matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

Contribution à l'étude des contacts atomiques et moléculaires ponctuels

Soutenue le 6 juillet 2009

Devant le jury composé de :

M. MARTIN Thierry	Président
M. CHEVRIER Joël	Rapporteur
M. GAUTHIER Sébastien	Rapporteur
M. DUMAS Philippe	Directeur
M. KLEIN Hubert	
M. PORTE Louis	

2009

Remerciements :

Je remercie Claude Henry pour son accueil au CINaM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille) et pour son intérêt concernant mes travaux.

Je tiens à remercier Joël Chevrier et Sébastien Gauthier, qui ont accepté le rôle de rapporteur, pour leur relecture attentive ainsi que leurs précieuses remarques.

Je suis très heureux d'avoir retrouvé Thierry Martin, qui fut mon professeur de Physique, parmi les membres du jury. Ses encouragements et son humour m'ont souvent permis de prendre le recul nécessaire dans des situations délicates.

Ce fut également un plaisir et un honneur de retrouver Louis Porte qui a suivi la progression de mes travaux d'année en année lors de nos rencontres au "Forum des microscopies à sonde locale".

Si cette thèse a abouti c'est grâce au support et à l'encadrement exceptionnel de Philippe Dumas et de Hubert Klein. Lorsque je suis arrivé la première fois au CINaM pour un stage de master, je n'avais presque que des connaissances théoriques. Philippe et Hubert ont réussi en quelques mois à m'initier à la microscopie tunnel et à me donner le goût de la physique expérimentale. C'est à la suite de ce stage que j'ai décidé de poursuivre l'aventure dans cette équipe dont les compétences et les qualités pédagogiques ne sont pas les seuls atouts. Les qualités humaines ont en effet été déterminantes dans ma décision. On peut compter sur Philippe, même épuisé, même dans les moments difficiles, il n'a jamais refusé de prendre sur son temps personnel pour faire aboutir ce travail; et je ne compte plus les dimanches et les soirs où il m'a invité chez lui. J'en profite ici pour remercier Dominique Dumas, véritable cordon bleu qui à maintes reprises m'a permis d'échapper à l'ordinaire du restaurant universitaire.

J'ai eu beaucoup de chance de pouvoir travailler avec Hubert. Il sait allier rigueur scientifique et humour, expériences qui fonctionnent et bonne humeur. J'ai appris en permanence à ses côtés, de la programmation d'une carte d'acquisition à la plongée en apnée dans les calanques. Bien que la période de rédaction fut difficile, je garde de formidables souvenirs de ces années de thèse.

Je tiens à remercier Nadine Candoni pour ses encouragements et son travail sur la MCBJ; Petar Vidakovic pour ses discussions enrichissantes et son travail de réflexion sur l'analyse de nos données; Andrès Saül qui nous a beaucoup apporté par ses observations et ses simulations numériques; Guy Treglia qui a toujours eu les mots justes pour recadrer les événements.

Mes sincères remerciements vont également à Igor Makarenko de Saint Petersburg qui a beaucoup participé aux développements instrumentaux lors de son passage en France. Je le remercie

également pour son incroyable visite guidée de Saint-Petersbourg et son accueil des plus chaleureux.

Les personnes que j'ai rencontrées grâce à la formation du CIES (Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur) m'ont beaucoup appris sur le plan pédagogique et scientifique. Parmi elles, je tiens à remercier Yves Mathey et Carole Fauquet qui ont supervisé avec beaucoup d'attention et de disponibilités mes trois années de monitorat; Francois Arnaud d'Avitaya qui m'a initié aux TP d'électronique; Jean Paul Bibérian pour ses conseils de préparation de TD.

Je remercie Jean-Marc Gay qui m'a permis de poursuivre mon activité d'enseignant à l'ESIL (Ecole Supérieure d'Ingénieur de Luminy) en parallèle de mon travail de thèse dans de bonnes conditions. J'ai eu beaucoup de plaisir à y travailler, notamment en compagnie de Mathieu Petit et Lisa Michez.

Je remercie l'équipe technique sans qui le travail expérimental n'aurait pu avancer: Alain Ranguis, Michel Dayez, Marcel, Philippe Binzi, Franck Jandard, Bruno Gely, Francis Quintric, Philippe Binzi, Thirou Bactivelane, Brice Detailleur...

Je salue tout le quatrième étage du bâtiment TPR 1 où j'y ai toujours trouvé bonne humeur, conseils et services.

Ces années de thèse n'auraient pas été si mémorables sans la participation des doctorants et post-doctorants du laboratoire : Sébastien Vizzini, Rémy Zoubkoff, Eric Moyen, Nabil Rochdi, Patrick Ganster, Aurélie Spiesser, Alan Reguer, Romain Grossier, Houda Sahaf, Sabrina Homri, Julie Desarnaud...

Je finirai en remerciant ma famille et mon épouse qui m'ont soutenu et encouragé au quotidien. C'est surtout grâce à eux que les périodes difficiles ont été surmontées et je leur dois bien plus que l'aboutissement de cette thèse.

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Contacts métalliques et moléculaires ponctuels.....	5
1 Introduction.....	5
2 Développement instrumental pour le contact atomique ponctuel.....	9
2.1 Choix du dispositif expérimental.....	9
2.2 Choix du système de contrôle et d'acquisition.....	9
2.3 Aménager un STM pour l'étude des contacts atomiques et moléculaires.....	10
2.3.1 Bloc 1: l'ordinateur de contrôle des électrodes.....	12
2.3.2 Bloc 2: le convertisseur à gain variable.....	12
2.3.3 Bloc 3: Les logiciels de traitement de données.....	13
3 Premiers résultats	15
3.1 Transport balistique dans une nanoconstriction d'Au	15
3.2 Conductance dans une jonction Au-molécule-Au.....	21
4 Discussions et résultats complémentaires.....	26
4.1 Sur la jonction Au-Au.....	26
4.1.1 De la robustesse du transport balistique.....	26
4.1.2 Influence de la température sur des $G(z)$ successives.....	29
4.1.3 Effets inélastiques à température ambiante	31
4.2 Sur les jonctions Au-molécule-Au	33
4.2.1 Histogrammes des conductances d'une jonction Au-molécule-Au.....	33
4.2.2 Comparaisons des valeurs rapportés sur la conductance d'une molécule unique acquise avec la technique des jonctions brisées.....	39
4.2.3 Des origines des variations de conductance attribuée à une molécule.....	42
5 Résumé et conclusions	44
Chapitre II : Statistiques avancées.....	45
1 Introduction.....	45
2 Historique sur les contacts atomiques ponctuels.....	45
3 De la courbe $G(z)$ aux plateaux individuels. Méthodologie et algorithme.....	50
4 Les plateaux de conductances sont-ils des événements statistiquement indépendants ?.....	55
4.1 Occurrence des plateaux à $1G_0$ et $2G_0$	55
4.2 Histogramme des longueurs des plateaux $1G_0$ et $2G_0$	58
4.3 Discussion sur l'occurrence et la longueur des plateaux.....	59
5 Pente des plateaux de conductance.....	60

5.1 Résultats expérimentaux.....	61
5.2 Discussion.....	68
5.2.1 Interactions électron-phonon	69
5.2.2 Courant tunnel parallèle.....	71
5.2.3 Conductance dynamique.....	72
6 Bistabilités de conductance	74
6.1 Transitions bistables entre deux plateaux de conductance.....	74
6.2 Cinétique de rupture d'une liaison Au-Au soumise à une force extérieure	77
6.2.1 Transitions continues.....	77
6.2.2 Modèle.....	78
6.2.3 Paramètres d'ajustement.....	79
7 Conclusions.....	84
Conclusion générale.....	85
Annexes.....	87
Annexe 1 : Le microscope à effet tunnel.....	87
1 Le courant tunnel.....	87
2 Principe de fonctionnement du STM.....	88
Annexe 2 : Dispositifs expérimentaux STM-BJ	91
1 Les pointes.....	91
2 Préparation de la surface d'Au.....	92
3 Convertisseur courant -tension.....	92
4 Système de contrôle et d'acquisition.....	94
5 Cellule liquide et procédure de nettoyage.....	95
6 Système de détection optique.....	97
Annexe 3 : Transport électroniques dans les contacts atomiques ponctuels.....	99
Annexe 4 : Algorithme d'identification des plateaux de conductance.....	102
Annexe 5 : MCBJ.....	106
1 Principe.....	106
2 Détails techniques de notre MCBJ	107
Références Bibliographiques.....	109

Introduction

*"Understanding the fundamentals of nanoscale charge transfer is pivotal for designing future nano-electronic devices. Such devices could be based on individual or groups of molecular bridges, nanotubes, nanoparticles, biomolecules and other 'active' components, mimicking wire, diode and transistor functions."*¹

C'est ainsi que débute la préface d'une édition de 2008 de *"Journal of physics : condensed matter"*¹ qui illustre bien la situation actuelle. Alors que l'on considère que les débuts de l'électronique moléculaire remontent à 1974², ce champ de recherche a, récemment³, fait un bond en avant.

Par principe, l'électronique moléculaire repose sur l'utilisation de molécules ou de couches de molécules comme partie active des composants électroniques. L'évolution ultime de cette approche étant l'électronique à une molécule où, une unique molécule, pourrait assurer une fonction élémentaire.

Ce bond en avant n'est pas le fait de la pression croissante d'une industrie de la microélectronique qui voit sans cesse les dimensions de ses composants diminuer (top-down) et se rapprocher des limites floues de validité des lois décrivant le transport électronique macroscopique. Ce bond en avant est dû aux progrès en instrumentation qui permettent maintenant de contacter une seule molécule par ses extrémités plutôt qu'une large assemblée d'entre-elles. Dès lors, sans qu'on soit encore au bout de la route, ce contact est bien mieux maîtrisé.

Pour mesurer le transport au travers d'une assemblée de molécules en parallèle, on a recours à l'auto-assemblage. Un film moléculaire dense, d'une seule molécule d'épaisseur est greffé à la surface d'une électrode métallique. La liaison molécule-électrode se fait le plus souvent via le groupement thiol qui fonctionnalise la molécule aux deux extrémités. La seconde électrode est amenée au dessus de la mono-couche (éventuellement latéralement limitée par des techniques de lithographie). Cette seconde électrode peut prendre des formes diverses. Par exemple : un film métallique évaporé ou une goutte de mercure. Dans les deux cas, même si elles sont submicroniques, les surfaces sont importantes et le nombre de molécules concernées est considérable. Bien entendu des efforts ont été faits pour réduire ces surfaces et les ramener à celle d'une pointe de microscope à sonde locale par exemple. Toutefois la quantité exacte de molécules sous la pointe est difficile à estimer.

Introduction

Conjugué à la difficulté de réaliser des contacts homogènes sur de grandes surfaces, il n'est pas très étonnant que ces mesures intégrées de courant, ramenées à la conductance d'une molécule unique présentent une énorme dispersion. On observe jusqu'à 8 ordres de grandeur de différence sur la valeur d'une même molécule d'alcanedithiol⁴.

Dans cette course à la miniaturisation des contacts, un pas décisif a été franchi en 2003³ lorsque l'on a su contacter de manière certaine une seule molécule à deux électrodes issues de la rupture d'un contact atomique ponctuel dans un STM.

Lorsque débute ma thèse (fin 2005), c'est pour amorcer l'étude des contacts atomiques ponctuels au laboratoire. Le premier objectif est alors de concevoir et fabriquer le dispositif expérimental. Puis de lancer les expériences, observer, améliorer et recommencer. Nous avons ainsi exploré, re-découvert parfois, ce domaine qui ne nous était connu qu'au travers de la littérature. L'objectif initial était de parvenir à une bonne maîtrise des contacts atomiques ponctuels. Nous sommes allés au delà puisque nous avons entrepris la formation de contacts moléculaires, avec des premiers résultats très encourageants au regard de ce qui est publié.

Pour rendre compte de cette démarche expérimentale, nous avons opté pour une présentation du manuscrit un peu atypique.

Le premier chapitre de ce manuscrit emmènera le lecteur sur les traces de nos expériences: du contact ponctuel métallique avec l'observation du transport balistique jusqu'au contact moléculaire où l'on découvrira la signature d'une molécule unique. Cette présentation a l'avantage de donner tout de suite au lecteur une vue d'ensemble. Les aspects techniques ont été repoussés en annexe. Ces expériences ont soulevé beaucoup de questions. Parfois même très simples. Et ceci, paradoxalement, sur les contacts atomiques d'Au, qui malgré la grande quantité de publications sur le sujet n'avaient pas leur réponse. Nous avons travaillé à apporter des éléments de compréhension autour de ces sujets. C'est l'objet du deuxième chapitre. Le plan détaillé est donné ci dessous :

- Dans le premier chapitre nous décrirons la technique qui, à partir de contacts atomiques ponctuels, permet de mesurer la conductance d'une seule molécule. Nous présenterons nos résultats à la fois sur les contacts atomiques ponctuels (jonction Au) et sur les jonctions Au-molécule-Au. A cette échelle nanométrique, nous mettons en évidence le

transport balistique sous forme de plateaux de conductance. Dans le cas de jonctions Au-molécule-Au nous montrons comment nos mesures permettent d'isoler la signature électrique d'une seule molécule. Ces résultats entraînent l'ouverture d'une discussion sur le contrôle des contacts atomiques ponctuels et sur la disparité des mesures de conductance d'une seule molécule. Ces deux aspects, nous le verrons à la fin de ce premier chapitre sont parfaitement liés car la conductance d'une molécule unique attachée à deux électrodes d' Au dépend notamment du contact Au-molécule. La maîtrise de ce contact passe par la compréhension des mécanismes de formation et de rupture du contact atomique ponctuel d' Au.

- Le deuxième chapitre sera consacré à l'analyse statistique de contacts atomiques ponctuels d' Au. Nous commencerons par un historique présentant les avancées de ces dernières années sur les contacts atomiques d' Au. Nous proposerons ensuite une méthode originale d'analyse des courbes de conductances en fonction de l'étirement de la jonction Au-Au. Celle-ci sera basée sur l'isolement des plateaux de conductance de chaque courbe. Ces plateaux seront ensuite analysés de manière statistique suivant des critères qui les caractérisent comme leur occurrence, leur longueur, ou encore leur pente. Nous verrons comment ces analyses mèneront à un scénario décrivant la rupture du contact. La fin du chapitre est consacrée à l'étude des pentes des plateaux de conductance. Pour la première fois, les observations statistiques montrent que la pente d'un plateau de conductance d' Au, bien que faible, est non-nulle. Nous explorerons les origines possibles de cet effet, notamment les effets inélastiques. Nous terminerons en illustrant quelques bistabilités atomiques qui se traduisent, sur la conductance, par des fluctuations plus ou moins rapides.

Introduction

Chapitre I : Contacts métalliques et moléculaires ponctuels

Dans lequel, au travers de nos expériences, le lecteur (re-)découvrira la technique des contacts atomiques ou moléculaires ponctuels. Il appréciera son immense potentiel pour interroger la matière à l'échelle du nanomètre, mais aussi les questions qu'elle soulève.

1 Introduction

Contexte et genèse

Si, à des fins de recherche amont dans le domaine de l'électronique moléculaire, on s'intéresse à la conductance d'une brique moléculaire élémentaire, il faut pouvoir y prendre des contacts. Pour des "molécules individuelles" présentant un rapport d'aspect particulièrement grand comme des nanotubes de carbone^{5,6}, voire un brin d'ADN^{7,8,9}, leur longueur est compatible avec par exemple les dimensions atteignables par les procédés de lithographie avancée. Il n'en est pas de même pour les molécules très courtes (quelques nanomètres). Une approche très généralement utilisée est de mettre à profit l'auto-assemblage pour obtenir des films moléculaires, cristallins, d'épaisseur nanométrique. En l'occurrence, une grande quantité de ces molécules, fonctionnalisées à leurs extrémités pour se chimisorber à la température ambiante à une surface métallique par exemple est préparée en solution. Prenons l'exemple prototype de chaînes d'alkanedithiols que nous retrouverons plus loin. Une surface métallique plate (souvent de l'or), exposée à cette solution, verra les molécules s'y greffer. Les interactions faibles, entre chaînes favoriseront l'organisation cristalline en "tapis moléculaire"¹⁰. Ce tapis pourra alors être recouvert d'une seconde électrode. Il y a évidemment de nombreuses variantes expérimentales de cette description qui ont toutes en commun de mesurer le courant au travers d'un très grand nombre d'entités moléculaires en parallèle (typiquement plusieurs $10^{12}/\text{mm}^2$). Du courant et de la densité de chaînes par unité de surface on remonte au courant au travers d'une seule molécule. Ce faisant, on fait l'hypothèse implicite que les inévitables défauts jouent un rôle mineur. La tendance est toutefois de diminuer au maximum la surface des électrodes pour n'impliquer qu'un nombre bien plus réduit de molécules¹¹. A l'extrême, on trouve des électrodes nanométriques qui ne sont même plus planes. Celles-ci sont issues de préparations électrochimiques¹² ou de jonctions brisées¹³. Il n'y a là qu'un tout petit nombre de molécules impliqué sans que l'on sache exactement combien.

En 2003, en faisant appel à la flexibilité et la précision de mouvement d'un STMⁱ (annexe 1), Xu et Tao³ ont développé une technique qui permet de mesurer la conductance d'une

i STM : "Scanning Tunneling Microscope" ou microscope à effet tunnel.

1 Introduction

molécule unique. Leur approche combine deux domaines de recherche qui sont d'une part les mesures de conductance moléculaire et, d'autre part, les contacts atomiques ponctuels^{i,14}. Cette approche a stimulé l'un et l'autre de ces deux champs d'étude.

Le principe est le suivant : un contact atomique ponctuel (d'or le plus souvent) est mécaniquement étiré jusqu'à la rupture, formant ainsi deux électrodes de taille atomique (figure I.1). Au moment de la rupture de la chaîne métallique, une molécule peut venir s'insérer dans la nano-jonction (figure I.2). Le courant qui traverse ce pont est alors dépendant de la conductance de cette molécule.

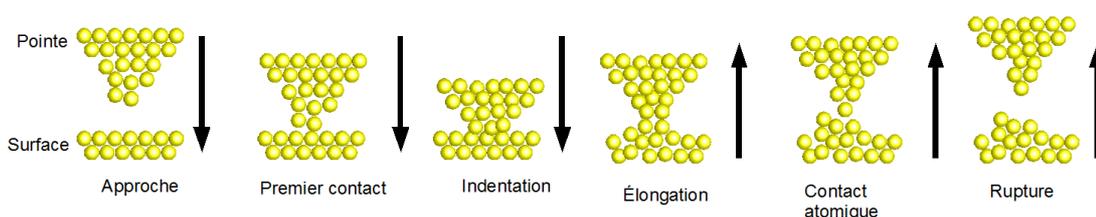


Figure I.1 : Cycle de fabrication et de rupture d'un contact atomique avec un STM. La pointe du STM est amenée, de manière contrôlée, au contact de la surface puis retirée. La surface du contact s'amincit pour former une nanojonction que l'on étirera jusqu'à la rupture (jonction brisée).

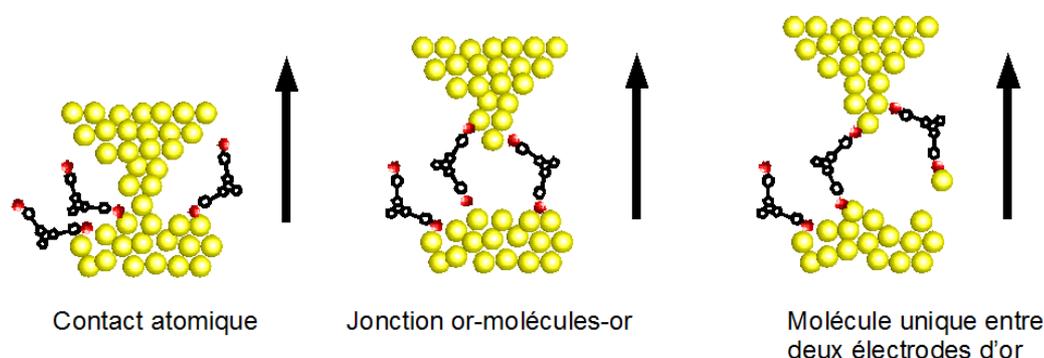


Figure I.2 : Insertion d'une molécule unique entre les électrodes sub-nanométriquement séparées. Après la phase de rupture du contact atomique des molécules fonctionnalisées spécifiquement peuvent s'insérer dans le "gap" de taille atomique et s'attacher par une liaison covalente aux deux électrodes de la jonction brisée. La mesure continue du courant pendant toutes ces étapes permet d'isoler la signature électrique d'une molécule unique.

Grâce à cette technique, la conductance d'une grande variété de molécules est rapidement reportée. Parmi ces molécules, on trouve : des chaînes d'alcanedithiols³, des peptides¹⁵, des oligothiophènes¹⁶, un brin d'ADN¹⁷. L'approche utilisant cette jonction brisée comme une

i Contact Atomique Ponctuel : Constriction de taille atomique que les électrons traversent de manière balistique.

nanopince se révèle donc adaptée à une grande variété d'objets.

Notons que, pour les chaînes d'alcane, Xu *et al.*³ ont reporté le même comportement que celui reporté pour des mesures sur couches auto-assemblées. A savoir la dépendance exponentiellement décroissante de la conductance avec la longueur des chaînes^{i,18}.

La conductance dans des mono-couches d'alcanedithiols de différentes longueurs obéit en effet à une loi du type $G = G_a \cdot \exp(-\beta \cdot N)$ où N est le nombre de carbone et G_a une constante. Xu *et al.*³ ont retrouvé ce comportement au travers de leurs mesures de conductance sur molécules uniques (figure I.3). Ils trouvent une valeur de $\beta \sim 1$ également en accord avec les mesures de transfert électronique au travers de mono-couches auto-assemblées d'alcanedithiols que l'électrode supérieure (donc la surface de contact) soit une goutte de mercure^{18,19,20}, une pointe d'AFM²¹ ou encore une pointe de STM²².

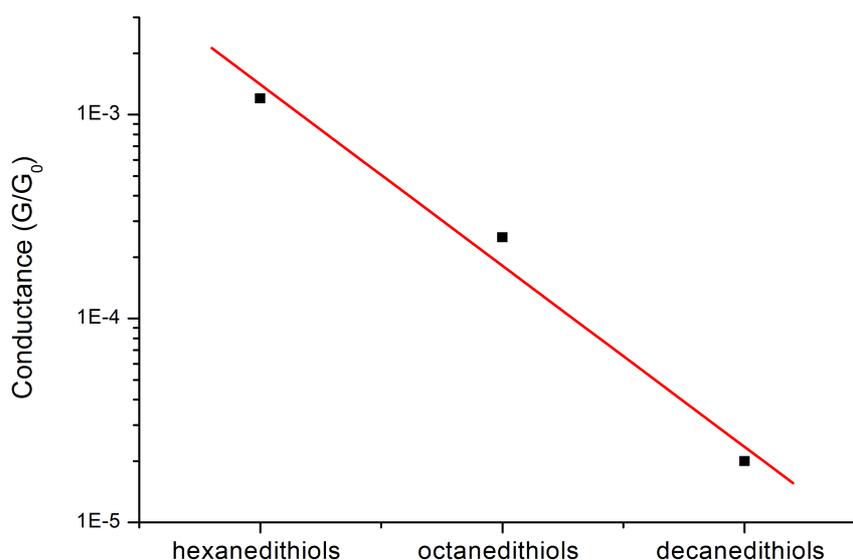


Figure I.3: Conductances d'une molécule unique d'alcanedithiol attachée à deux électrodes d'or. La conductance décroît exponentiellement avec le nombre de carbone dans la chaîne d'alcane. Résultats extraits de Xu *et al.*³

Cette approche nécessite deux phases. D'abord la fabrication et la maîtrise de contacts atomiques ponctuels métalliques. Ensuite la mesure de la conductance des molécules. Les travaux sus-cités en montrent le potentiel considérable.

i Avec la publications de résultats sur ces système¹², il est maintenant admis que la conductance dépend exponentiellement de la distance entre les deux électrodes, donc de l'épaisseur du film moléculaire pour divers types de molécules dont les alcanedithiols.

1 Introduction

Mon travail de thèse a principalement consisté à introduire au laboratoire la première de ces deux phases : la fabrication et la maîtrise des contacts atomiques ponctuels. Il est rare de pouvoir observer la physique (transport, mécanique...) à cette échelle. Nous avons, avec cette technique, l'opportunité d'approcher le comportement d'un groupe de quelques atomes seulement.

La section 2, ci-dessous, est une description des développements instrumentaux que nous avons dû mener. La section 3 expose les résultats acquis. On y démontrera notamment : la manifestation du transport balistique dans des contacts atomiques Au-Au et la détection électrique d'une molécule unique dans des contacts Au-molécule-Au.

Ces résultats confirmeront le formidable potentiel et la richesse de cette technique. Ils ne devront pas faire oublier que la mesure des phénomènes en jeu dépend d'un grand nombre de paramètres que nous chercherons à isoler. La dernière partie de ce chapitre (section 4) illustrera l'importance et le rôle de la température, de la stabilité, des subtilités de la configuration atomique des électrodes, ou encore de la géométrie du contact Au-molécule.

2 Développement instrumental pour le contact atomique ponctuel

Dans laquelle on expliquera comment détourner un microscope à effet tunnel de son objectif premier (imager sans que la pointe ne touche la surface) pour le transformer en jonction brisée contrôlée mécaniquement. Nos propres choix de développement instrumental seront explicités.

2.1 Choix du dispositif expérimental

Plusieurs solutions existent pour réaliser un dispositif expérimental apte à fabriquer un contact atomique ponctuel et à mesurer le courant à travers celui-ci. Les plus couramment utilisés sont les dispositifs à base de MCBJⁱ (mechanically controllable break junction) et de STM.

Le MCBJ a été introduit au milieu des années 80 par Moreland et Ekin²³, le principe en est décrit dans l'annexe 5. Les avantages de ce dispositif reposent sur sa stabilité. La rigidité mécanique globale de l'appareil est recherchée pour contrôler au mieux la distance séparant les deux électrodes qui, au contact, formeront la nanojonction. Pour donner un ordre de grandeur, cette distance est contrôlée à mieux que 0,1 pm²³. Cette exceptionnelle rigidité résulte de la taille sub-millimétrique de la boucle mécanique qui relie une électrode à l'autre. A comparer avec celle d'un STM qui est généralement de plusieurs centimètres.

S'il est moins stable, le STM offre par contre la possibilité de mettre en regard une pointe et une surface, d'imager cette surface, d'adresser un nano-objet (plot de géométrie différente et contrôlée, trous, agrégats magnétiques...) qui y est supporté ou de rechercher, par exemple, un site plus propice à la fabrication des contacts atomiques.

Dès le début, nous avons souhaité développer en parallèle ces deux solutions. Toutefois, compte-tenu de l'expertise du laboratoire, la solution à base de STM s'est développée beaucoup plus vite et c'est avec elle que j'ai obtenu la grande majorité de mes résultats. Dans le cas du MCBJ nous avons imaginé et conçu l'ensemble des pièces. La réalisation de ce nouvel instrument s'est poursuivie jusqu'à la fin de la thèse.

2.2 Choix du système de contrôle et d'acquisition

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, pour opérer, nous allons briser un contact métallique et enregistrer la conductance jusqu'à la rupture. En outre, cette opération pourra être répétée. Dans les divers dispositifs utilisés, le moteur de ce déplacement est généralement

i MCBJ : "*mechanically controllable break junction*" : jonction brisée mécaniquement ou jonction à cassure.

2.2 Choix du système de contrôle et d'acquisition

contrôlé par une tension analogique qui modifie l'extension d'une céramique piézoélectrique. Comme pour la partie mécanique, il existe également plusieurs options.

Par exemple, un générateur basse fréquence peut prendre en charge la commande de la distance inter-électrodes tandis que l'on peut confier l'acquisition à un oscilloscope numérique à mémoire. C'est une option efficace, assez simple à mettre en œuvre mais a priori moins flexible que celle que nous avons choisie qui demande un peu plus d'investissement en instrumentation au départ.

Notre méthode consiste à utiliser une carte d'acquisition munie d'entrées et de sorties analogiques programmables. Le chercheur peut ainsi choisir : de générer les rampes qui commandent la distance inter-électrodes, d'enregistrer de manière synchrone la conductance voire d'en tenir compte pour infléchir le déplacement des électrodes. Les possibilités de mouvements et de contrôles sont alors décuplées. D'autant plus que cette solution permet la visualisation instantanée et l'analyse en temps réel des résultats. La liberté offerte par la programmation d'un système dédié à l'acquisition permet d'ajuster tous les paramètres d'approche et d'éloignement des électrodes, de stopper ce mouvement à des valeurs choisies du courant mesuré. Nous nous sommes donc tournés vers cette solution. Tout au long de ce travail de thèse, nous avons appliqué cette solution à différents STM (en vide, à l'ambiante ou à basse température) ainsi qu'à une MCBJ. Plus de détails sont donnés en annexe.

2.3 Aménager un STM pour l'étude des contacts atomiques et moléculaires

Il nous reste à discuter de l'intégration de ces spécificités matérielles et logicielles de la jonction brisée (BJ) au sein du schéma d'un STM dans sa version classique. Ce nouvel appareil, hybride, sera appelé STM-BJ (Break-Junction), c'est à dire un STM capable de fabriquer une nanojonction briséeⁱ.

La figure I.4 est un schéma bloc du STM-BJ complet. On y reconnaît, sur la gauche, la pointe et la surface et, sur la droite les blocs des éléments des parties électroniques et informatiques. Les blocs représentés en clair sont les éléments de contrôle d'origine du STM. On peut les retrouver dans tout schéma générique d'un STM tel que celui (figure A1.2) que nous avons réalisé dans l'annexe 1. La figure I.4, fait apparaître, en sombre, d'autres blocs : l'ordinateur BJ (en bas à droite), le bloc de traitement des données (solution logicielle), mais aussi un sommateur de tension (qui n'est pas systématiquement intégré aux STM), ainsi qu'un

ⁱ Nanojonction brisée: Constriction de faible section atomique reliant deux électrodes que l'on étire jusqu'à la briser.

2 Développement instrumental pour le contact atomique ponctuel

convertisseur courant-tension spécifique (au centre). Ce sont ces éléments qui permettent de transformer un STM en STM-BJ.

L'ordinateur BJ est le premier bloc. Nous l'avons déjà évoqué. C'est lui qui est équipé de la carte d'acquisition munie d'entrées et sorties analogiques. Il pilote le système et l'acquisition. C'est aussi cet ordinateur qui contient les logiciels que nous avons développés qui assurent les fonctions de traitement des données que ce soit en temps réel ou à posteriori (bloc3). Le sommateur permet d'additionner la tension de régulation issue de la boucle de régulation à celle de l'ordinateur BJ qui génère les rampes. Enfin, nous y reviendrons, il est nécessaire de disposer d'un convertisseur courant tension à grande dynamique (au moins 6 décades). C'est le rôle du bloc "convertisseur". Des précisions sur le fonctionnement de chacun de ces dispositifs spécifiques que nous avons développés sont données dans l'annexe 2. Nous nous contentons ci-dessous d'une description fonctionnelle plus sommaire.

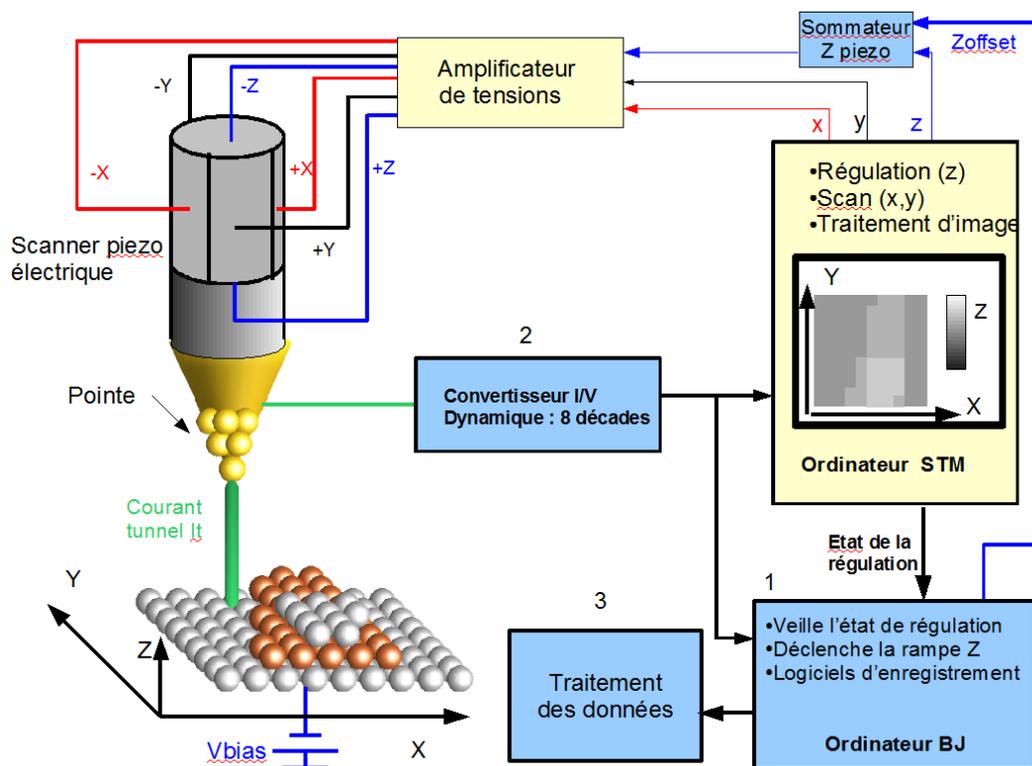


Figure I.4 : Schéma d'un STM-BJ avec ses spécificités le différenciant d'un STM.

2.3.1 Bloc 1: l'ordinateur de contrôle des électrodes

Dans la pratique nous avons choisi de préserver les fonctionnalités d'un STM. La principale d'entre-elles, c'est la régulation qui, en conservant le courant constant, évite le contact entre la pointe et la surface. Pour aller au contact, il faut donc déroger à cette règle. C'est ce que

2.3 Aménager un STM pour l'étude des contacts atomiques et moléculaires

nous faisons pendant un cycle de spectroscopie tunnel qui met la régulation en veilleuse pendant un court laps de temps. Ce laps de temps est plus ou moins long selon la stabilité, la dérive, etc... A l'ambiante, un ordre de grandeur, est la fraction de seconde.

Nous avons utilisé ces fenêtres temporelles pour transformer un STM en STM-BJ en imposant à la pointe un mouvement l'amenant au contact et le rompant. Cette fonction est assurée par le bloc BJ. Dans ce bloc, un élément veille l'état de la régulation de l'électronique STM. Lorsque celle-ci est inactive, le bloc génère une rampe de tension qui vient s'ajouter (via le sommateur) à la tension de régulation (constante puisque hors régulation). Cette rampe amène la pointe au contact et le rompt avant que la régulation ne reprenne son travail. Le bloc se remet alors en veille dans l'attente d'une nouvelle interruption de régulation par l'électronique du STM. C'est ainsi que l'on peut enregistrer un nombre de cycles répétés.

Notons que nous avons également développé un système qui fusionne les fonctions du bloc BJ avec celles de la régulation STM. L'ensemble du dispositif de commande de la figure I.4 tient alors dans un seul ordinateur. L'avantage est évident : plus besoin de "parasiter" un système fonctionnel préexistant avec notre propre électronique. On utilise uniquement notre électronique commandée par nos programmes qui se charge de réguler, de déclencher les cycles d'approche-retrait, d'enregistrer et analyser le courant. C'est cette version qui a été utilisée pour la MCBJ du laboratoire.

2.3.2 Bloc 2: le convertisseur à gain variable

Les ordres de grandeur de courant au contact et en régime tunnel sont très différents. Pour une tension pointe-échantillon d'une centaine de mV, on a typiquement $10\mu\text{A}$ pour un contact atomique d'or et 10.000 fois moins en régime tunnel. Si l'on veut mesurer à la fois le courant dans un contact d'or et dans une molécule (d'impédance très variable entre 10^6 et 10^9 ohms et en deçà), la dynamique des amplificateurs linéaires usuels n'y suffit pas. Il nous faut disposer d'au moins 6 ordres de grandeur. Ce sera la deuxième spécificité de l'instrumentation nécessaire à la transformation d'un STM en STM-BJ. Il faut substituer un nouvel amplificateur courant-tension au premier. Deux solutions se présentent. Soit on utilise un amplificateur à gain commutable, c'est à dire un amplificateur linéaire (disons 2 à 3 décades de dynamique par gamme) dont on peut faire varier automatiquement le gain pour commuter la gamme. Une autre solution consiste à développer un amplificateur logarithmique. L'annexe 2 donne plus de détails sur les amplificateurs que nous avons utilisés et leur principe de fonctionnement. La dynamique de ces

deux amplificateurs est présentée sur la figure I.5.

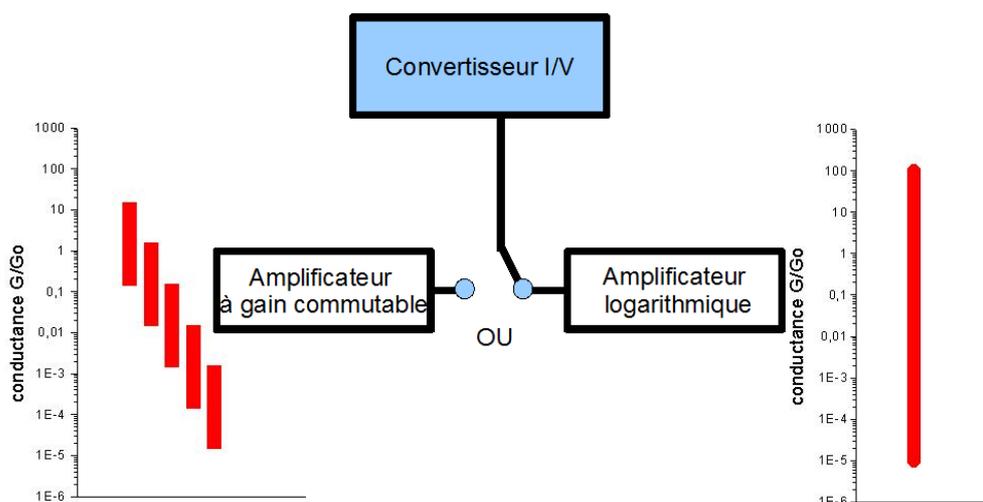


Figure I.5: Convertisseur courant-tension spécifique à substituer dans la chaîne de mesure pour transformer un STM en STM-BJ. Un amplificateur I/V ayant une dynamique d'au moins 6 ordres de grandeurs est nécessaire si l'on veut mesurer à la fois le courant dans une molécule et un contact d'Au. L'amplificateur logarithmique développé a une dynamique de 8 décades.

2.3.3 Bloc 3: Les logiciels de traitement de données

La dernière spécificité est l'ensemble des logiciels (figure I.6) qu'il faut développer pour piloter la pointe, enregistrer les données, et les analyser. L'avantage de travailler avec son propre système d'acquisition par rapport à l'utilisation d'un oscilloscope à mémoire²⁴ est que l'on peut faire une partie du traitement en temps réel. Nous avons ainsi pu visualiser l'enregistrement en direct des courbes de variations de courant pendant les cycles approche-retrait et la formation progressive d'histogrammes de ces courbes. Il est alors possible de corriger (si nécessaire) les paramètres des rampes de tension et d'en voir immédiatement les effets sur le courant. Toute une panoplie de programmes d'analyse avancée a également été développée. Ces programmes, nécessitent des temps de calculs plus longs, croisent les données de différents instruments et ont permis de mettre à jour les résultats présentés dans les chapitres suivants.

2.3 Aménager un STM pour l'étude des contacts atomiques et moléculaires

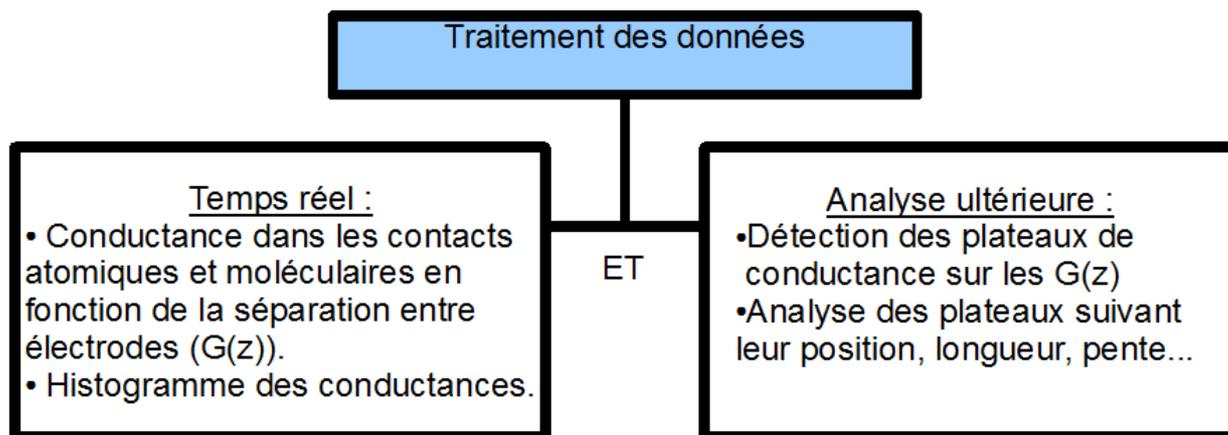


Figure I.6: Traitements des données. Toute une panoplie de nouveaux logiciels a été développée pour visualiser et analyser de manière approfondie les variations de courant dans la jonction pointe surface.

3 Premiers résultats

Dans laquelle on mettra en évidence la quantification du courant dans une nanojonction d'Or, le transport balistique et la capture d'une molécule individuelle.

3.1 Transport balistique dans une nanoconstriction d'Or

Dans laquelle on montrera que, effectivement, la conductance dans un nanofil d'Or est indépendante de sa longueur. Dans lequel on rencontrera l'outil statistique de base : l'histogramme de conductance. Outil qui permettra de montrer que les valeurs de conductance sont préférentiellement multiples de $2e^2/h$.

Dans cette section nous nous appuyons sur nos résultats concernant les contact Or-Or. Comme nous l'avons dit, nous avons utilisé plusieurs dispositifs expérimentaux qui sont décrits dans l'annexe 2. A titre d'exemple, nous présentons brièvement ci-dessous le premier d'entre eux, chronologiquement parlant. L'échantillon est maintenu sur un tube piezo-électrique (champs $\sim 1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) caréné, allongé horizontalement et maintenu dans un étau. La pointe est approchée par un moteur pas à pas, inertiel (figure I.7.a). La figure I.7.b montre la surface et la pointe. L'ensemble a été placé dans une enceinte à vide (10^{-8} torr). L'enceinte repose sur une épaisse dalle de marbre supportée par des amortisseurs (figure I.7.c). Ce système assure un bon filtre des vibrations provenant du sol et du bâtiment. Notre système de contrôle, composé d'un amplificateur I/V linéaire ($G=10^5$), d'un ordinateur dédié à l'acquisition et à la manœuvre du STM-BJ, s'est greffé sur un système de régulation préexistant.

L'annexe 2 donne les conditions de préparation des échantillons et des pointes. Pour ici, seulement nous importe le fait que la nano-jonction soit en or.

3.1 Transport balistique dans une nanoconstriction d'Au

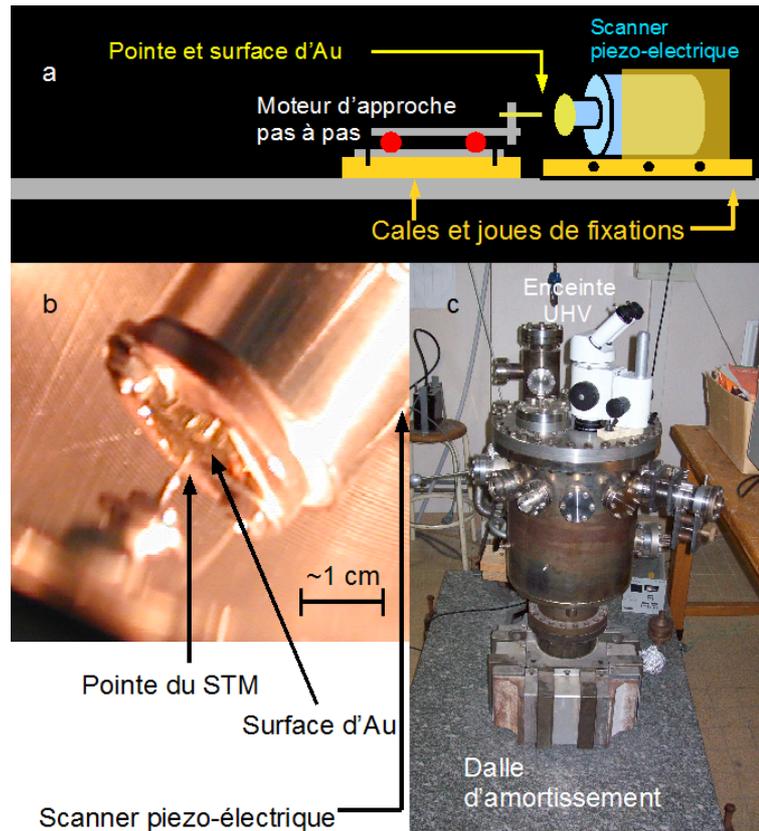


Figure I.7: STM-BJ assemblé à partir de pièces fabriquées au laboratoire (cales de fixations, porte pointe, éléments de câblage) et de pièces détachées (moteur d'approche, scanner piezo électrique) puis installées dans une enceinte à ultra-vide.

Comme nous l'avons écrit plus haut (section 1, figure I.1), après indentation délibérée, la pointe est éloignée de la surface. Ce faisant, elle entraîne avec elle une constriction de plusieurs dizaines d'atomes qui la relie à la surface. Au fur et à mesure que la pointe est éloignée, cette constriction va s'amincir suivant une succession de réarrangements atomiques jusqu'à ne former qu'une jonction monoatomique. Cet amincissement s'accompagne d'une chute de la conductance (simultanément mesurée) parfois brutale (lors des réarrangements atomiques). Enfin, l'ultime liaison entre la pointe et la surface est brisée à son tour et la conductance atteint des valeurs typiques de régime tunnel. Décrivons cela de plus près en nous appuyant sur un résultat expérimental. La figure I.8 est l'enregistrement de la conductance de la jonction au cours du temps lors d'un seul cycle approche-éloignement. La première phase (conductance croissante) est l'approche de la pointe au contact de la surface. Au temps $t = 0$ ms, la pointe, jusqu'alors maintenue en régime tunnel, commence à s'approcher de la surface. Au temps $t \sim 100$ ms, la

conductance augmente brusquement. C'est le saut au contact décrit par les premières observations de Gimzewski et Moller²⁵, il correspond au premier contact pointe surface (noté 1 sur la figure I.8). La conductance enregistrée est alors souvent de $1G_0^i$. Au-delà, (de $t = 100\text{ms}$ à $t = 380\text{ms}$ dans ce cas de figure) c'est l'indentation qui est prolongée sur 1nm environ. Le contact est bien établi. On atteint le palier de saturation de l'amplificateur courant tension (noté 2 sur la figure I.8). La phase d'éloignement (conductance décroissante) de la pointe débute. La constriction est étirée. La conductance décroît par paliers (ou plateaux) jusqu'à la rupture complète (notée 3 sur la figure I.8) de la jonction. La conductance revient alors à une valeur proche de zéro (nous sommes alors en régime tunnel).

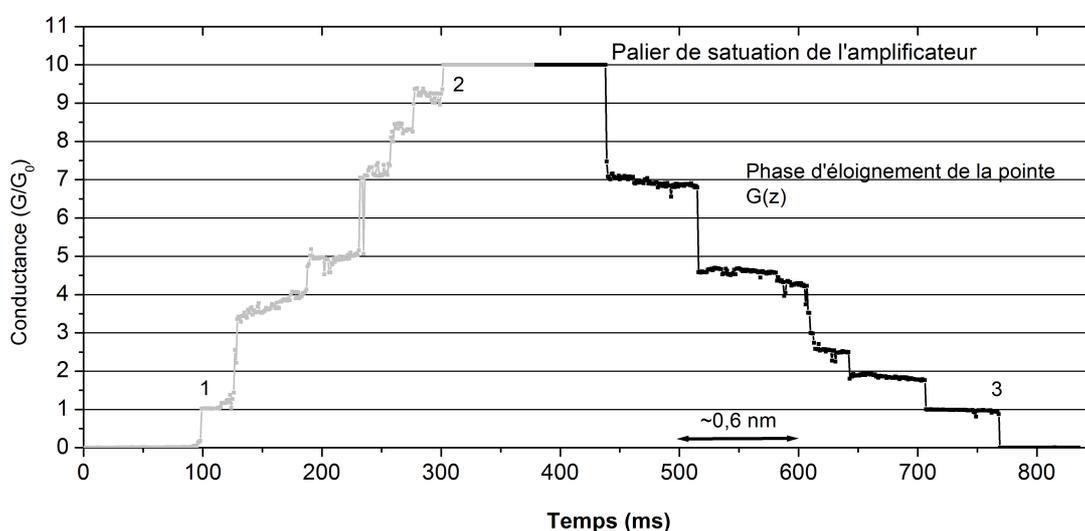


Figure I.8: Conductance dans la jonction pointe surface au cours d'un cycle d'approche-éloignement. La pointe entre en contact avec la surface (1) : la conductance "saute" à $1G_0$. La pointe continue de s'enfoncer dans la surface et la conductance croît par palier jusqu'à $10G_0$ (2). Le mouvement est alors inversé, on retire la pointe de la surface, la conductance décroît par palier jusqu'à ce que la jonction se brise (3).

La mesure de la conductance dans la phase d'éloignement sera appelée par la suite $G(z)$, G symbolise la conductance, z est communément associé à l'axe de la pointe STM. Bien que l'axe des abscisses soit le temps, étant donné que nous tirons ou approchons à vitesse constante, le temps est linéairement lié à la séparation entre les parties macroscopiques des deux électrodes.

En étirant un conducteur métallique à l'échelle nanoscopique, nous observons donc une décroissance de la conductance qui n'est plus continue, comme la théorie du transport macroscopique le prévoit. Cette observation est simplement consécutive aux réarrangements

ⁱ G_0 est le quantum de conductance défini par $G_0 = 2e^2/h = 77,4 \mu\text{S}$. $1/G_0 = 12,9 \text{ k}\Omega$ avec e charge de l'électron et h constante de planck. Voir Annexe 3.

3.1 Transport balistique dans une nanoconstriction d'Au

atomiques dans la jonction nanométrique qui affectent brutalement la conductance. De plus, entre ces variations brutales de conductance, on observe des plateaux qui montrent que la conductance est indépendante de l'étirement. Cette deuxième observation est, elle, la mise en évidence du caractère balistique du transport électronique à cette échelle nanoscopique.

L'annexe 3 revient plus en détail sur ce phénomène mais nous pouvons déjà en donner une brève explication: dans un conducteur métallique de longueur inférieure au libre parcours moyenⁱ des électrons (variable selon la cristallinité, les phonons, etc...), la loi classique exprimant la variation de la conductance du conducteur en fonction de sa longueur L ($G = \sigma.S/L$) n'est plus satisfaite. En effet, les électrons n'ont pas l'opportunité de diffuser sur les défauts (impuretés, joints de grain...) du cristal tant leur trajet à travers celui-ci est court. C'est ce que l'on appelle le transport balistique. Le trajet des électrons dans le régime diffusif et le régime balistique est schématiquement représenté par la figure I.9.

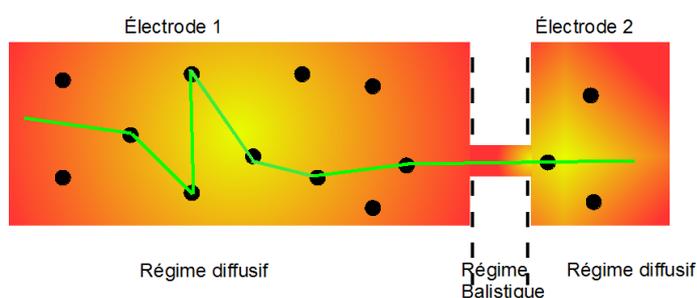


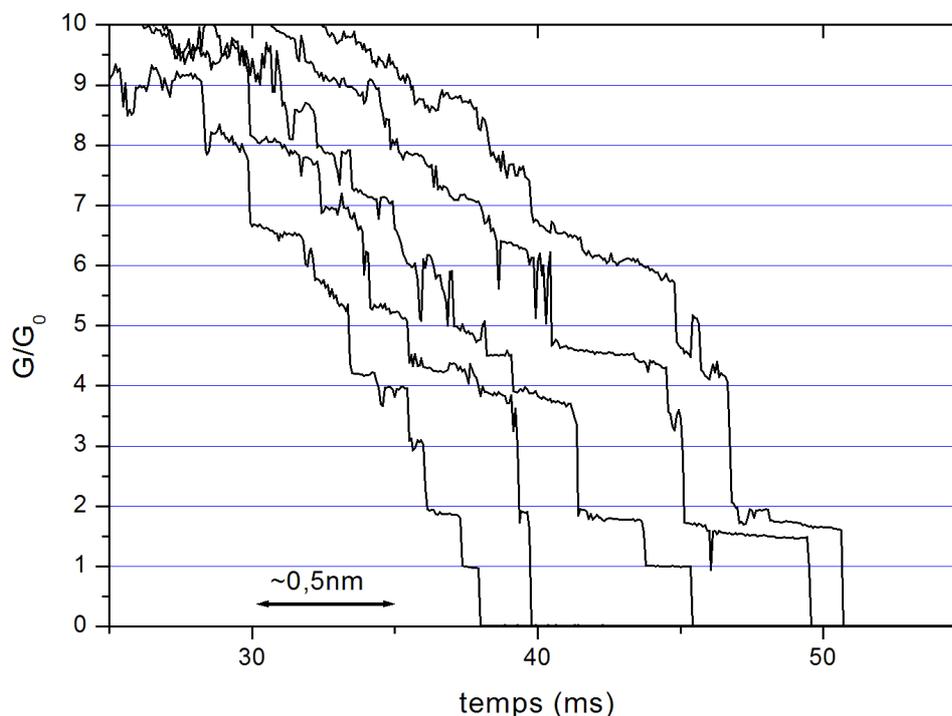
Figure I.9. : Transport diffusif et transport balistique: quand la taille du conducteur est inférieure à la distance entre deux centres diffuseurs, le transport est balistique.

Dans le régime de transport balistique, l'un des phénomènes les plus remarquables est que, pour une section S donnée, la conductance est indépendante de la longueur L du conducteur, d'où la présence de plateaux sur nos $G(z)$. À l'échelle nanométrique à laquelle nous travaillons, la section est de l'ordre de quelques d'atomes (1 à 10). La conductance G , qui ne dépend alors que de cette section (et pas de L), est donc, elle aussi, quantifiée.

Les sauts entre plateaux sont dûs aux réarrangements atomiques dans la jonction : la diminution de la section s'accompagne d'une réorganisation des atomes qui la composent. Dans le cas de l'or, qui est un métal monovalent, le plateau de conductance situé à $1G_0$ est la mesure du transport électronique dans un contact dont la section n'est composée que d'un atome²⁶. Le plateau à $2G_0$ correspondra alors à une section de 2 atomes. Celui à $3G_0$ à une section de 3

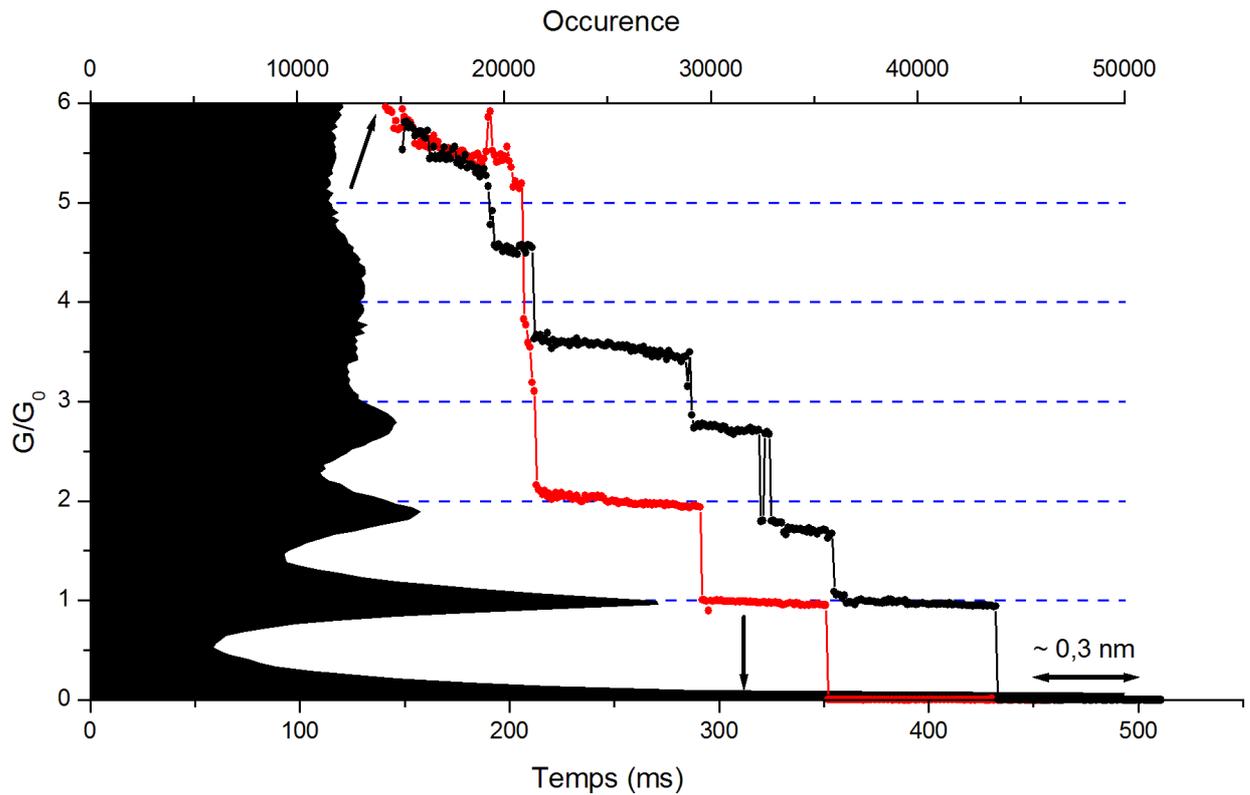
ⁱ Le libre parcours moyen des électrons est défini comme la distance moyenne que peut parcourir un électron entre deux chocs diffusifs.

atomes. Ainsi de suite. L'annexe 3 revient sur ces concepts.



Des courbes $G(z)$ (figure I.10) ne produisent pas strictement les mêmes traces de conductance à cause du caractère aléatoire du processus de rupture (on ne sait pas imposer la succession de réarrangements atomiques que va subir la constriction). On retrouve cependant des caractéristiques communes. Des variations brutales de conductance et des plateaux, plus visibles aux faibles conductances (G en dessous de $\sim 5G_0$). Sur ces exemples les plateaux sont observés à des valeurs proches d'un multiple entier de la conductance élémentaire G_0 . Est ce toujours le cas ? Un traitement statistique est nécessaire pour généraliser cette observation. Par rapport à des dispositifs moins contrôlés, un des avantages de travailler avec un STM-BJ est que l'on peut automatiser le cycle de fabrication de la jonction brisée avec quelques efforts de programmation (cf. section 2). L'intérêt est que l'on peut dégager les tendances adoptées par les courbes $G(z)$ en traçant l'histogramme de milliers de ces courbes.

3.1 Transport balistique dans une nanoconstriction d'Au



L'histogramme des conductances est l'outil statistique de base de ce type d'études. Il consiste en la projection de l'ensemble des courbes $G(z)$ sur l'axe des conductances. L'amplitude de l'histogramme à une valeur de conductance est proportionnelle à la probabilité de mesurer cette valeur sur la population de $G(z)$ utilisée pour construire l'histogramme. Ainsi, l'occurrence fréquente d'un plateau à une conductance particulière provoquera naturellement l'apparition d'un pic à cette valeur. Cet outil permet une vue d'ensemble de plusieurs milliers de courbes. Nous verrons toutefois dans le chapitre 2 qu'il demeure trop réducteur pour décrire correctement l'origine des pics et la diversité des comportements des $G(z)$. Nous irons ainsi au delà, vers des outils statistiques plus élaborés.

Un histogrammeⁱ d'environ 40 000 $G(z)$ acquises à température ambiante est présenté sur la figure I.11. Aucune des 40 000 courbes successives enregistrées au cours d'une même campagne d'expériences n'a été écartée. Il n'y a aucun tri, aucun arbitraire. On retrouve les effets de la quantification de la conductance. Les trois premiers pics autour de $1G_0$, $2G_0$ et $3G_0$ signant

ⁱ Il est préférable de choisir un pas de l'histogramme (entre deux valeurs de conductance) qui soit multiple entier du pas de digitalisation de la carte d'acquisition. Cette précaution évite des erreurs de comptage (effet de Moirée).

la quantification. Le fond continu (i.e. le fait que l'histogramme ne compte pas zéro entre deux pics), tout comme la largeur à mi-hauteur relative des pics de l'histogramme (de 10 % à 20%) ne sont pas négligeables. La largeur à mi hauteur relative des pics dépasse largement le bruit instrumental qui est inférieur à $1\%G_0$. Cette dispersion correspond donc à un (des) effet(s) physique(s) réel(s). Leur origine (écart à la conductance idéale, fluctuations du courant,... ?), qui contient pourtant vraisemblablement des informations sur le cœur de la nanoconstriction, ne peut être révélée par l'histogramme. On le voit, l'expérience se révèle donc plus riche que la simple manifestation des sauts de G_0 . Nous y reviendrons plus loin dans ce manuscrit; au chapitre II.

Nous savons donc former des contacts atomiques ponctuels. Voyons si nous pouvons les utiliser comme des "nanopinces" qui permettraient la mesure de la conductance d'une molécule.

3.2 Conductance dans une jonction Au-molécule-Au

Dans laquelle on verra qu'une molécule unique peut effectivement venir s'insérer entre les deux électrodes d'Au et signer sa présence par sa conductance.

Pour mesurer la conductance d'une molécule nous avons choisi d'opérer en milieu liquide. Nous ne pouvons donc pas utiliser le même STM-BJ que celui décrit précédemment qui est prévu pour fonctionner à l'horizontale et en ultra vide de surcroit. Nous avons donc conçu un autre STM-BJ (Fig.1.12).

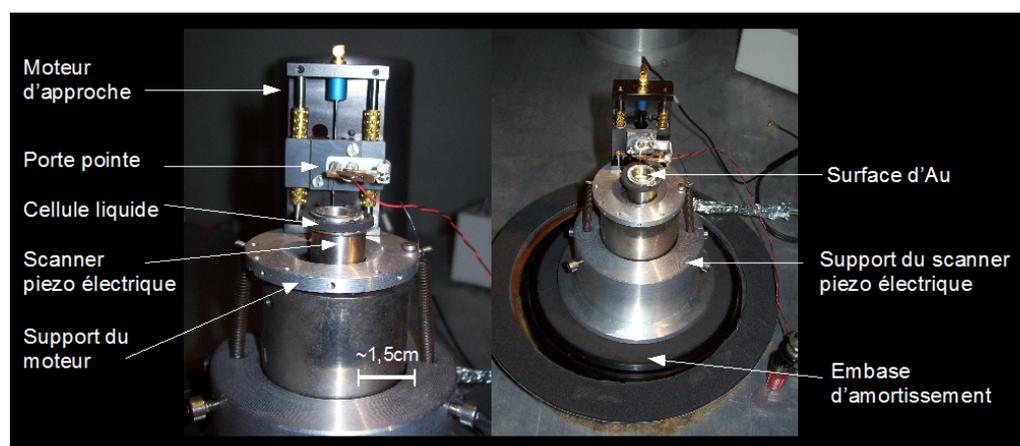


Figure 1.12: STM-BJ muni d'une cellule liquide. Ce système expérimental a permis de détecter la signature électrique d'une molécule unique. Eléments commerciaux: Moteur d'approche, scanner piezo-électrique caréné. Le reste du dispositif ainsi que la partie électronique et logiciel ont été conçus au laboratoire.

Un scanner piezoélectrique, caréné, est inséré dans un support en aluminium. L'axe est vertical. L'échantillon est immergé au fond d'une cuve en inox elle-même maintenue en bout de

3.2 Conductance dans une jonction Au-molécule-Au

scanner par un aimant. La pointe est solidaire d'un moteur d'approche pas à pas commercial (pas $\sim 0,2\mu\text{m}$). Ce moteur est lui-même solidaire d'un support tiré par des ressorts contre trois vis (point-trait-plan) traversant le carénage du scanner piézoélectrique. Le logiciel de contrôle et d'acquisition est resté pratiquement le même que sur le STM-BJ hormis le système de déclenchement du moteur pas à pas (piloté par un port série de type RS232) et surtout l'amplificateur courant-tension à qui l'on demande une très grande dynamique. En effet, rappelons que la conductance varie de plusieurs ordres de grandeur entre celle d'une molécule et celle d'un contact atomique d'or (voir figure I.3). Pour couvrir cette dynamique, nous avons donc installé un amplificateur logarithmique (voir section 2 et annexe 2). La cellule liquide a été remplie avec des solutions de toluène contenant des 4,4' bipyridines, des octanedithiols ou des hexanedithiols de concentration 1mM. Entre deux expériences sur des molécules différentes la surface d'Or et la pointe sont remplacées, et la cellule nettoyée suivant le procédé décrit en annexe 2.

Nous avons alors répété la fabrication de contacts atomiques d'Or, mais cette fois ci en solution. Après la rupture du dernier contact d'or, la distance entre la pointe et la surface n'est que de quelques angströms, une ou plusieurs molécules possédant des terminaisons métallophiles (thiol) peuvent venir se fixer par des liaisons covalentes aux deux électrodes produites par le contact atomique brisé.

La figure I.13 illustre l'évolution de la conductance dans la phase d'éloignement de la pointe ($G(z)$) dans des conditions avec solvant seul (deux premières $G(z)$ à gauche) et avec des molécules dans le solvant. On remarquera que l'axe des ordonnées (conductance) est ici représenté en échelle logarithmique car on désire afficher l'évolution de la conductance, sans *a priori*, dans toute la dynamique de mesure autorisée par notre amplificateur courant-tension : de quelques G_0 à la conductance du contact moléculaire, plusieurs ordres de grandeur inférieure (les molécules conduisent moins bien que les métaux).

Toutes les courbes présentent une décroissance par plateaux entre une dizaine de G_0 et $1 G_0$, manifeste de jonction or-or en cours d'étirement. Jusqu'au quantum de conductance (qui correspond, pour l'or, à un contact de section monoatomique), l'interprétation est la même que pour la figure I.8 : la constriction métallique s'amincit suivant une succession de réarrangements atomiques. En dessous de G_0 , la jonction est brisée, le contact atomique a été étiré jusqu'à sa rupture, la conductance s'effondre abruptement. S'il n'y a que le solvant, la courbe décroît brusquement, et sans accident, de G_0 à $10^{-4} G_0$ ou l'on peut suivre la décroissance tunnel. Les

deux courbes les plus à gauche de la figure I.13 correspondent à ce cas. Les sept autres courbes, sur la droite, correspondent à l'expérience en solution en présence de molécules de 4,4'bipyridine (dessin). On y observe nettement des événements autour de $\sim 10^{-3}G_0$. Ces "plateaux" correspondent à la formation de jonction or-molécule(s)-or.

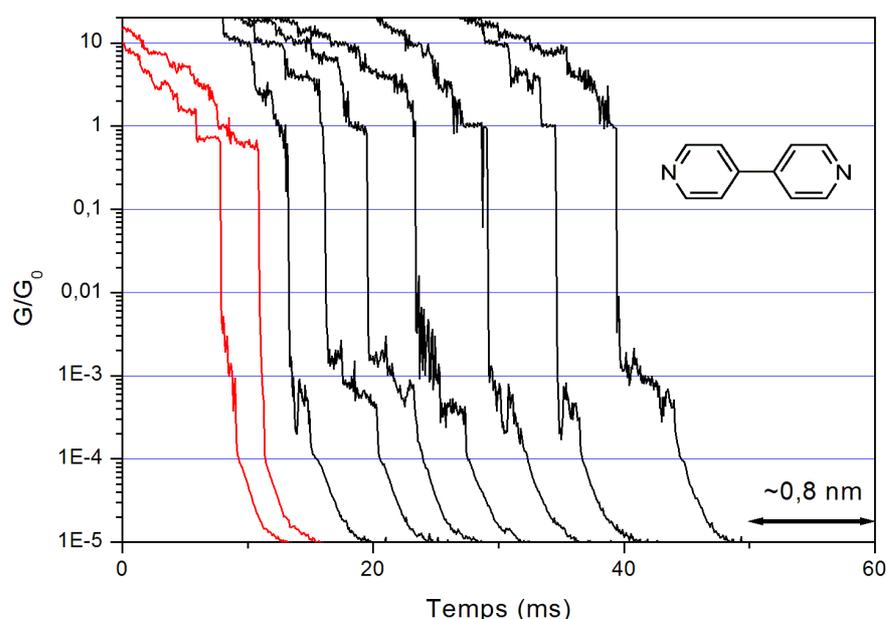


Figure I.13: Variation de la conductance pendant l'étirement de la jonction pointe surface dans une solution de toluène pure (2 $G(z)$ de gauche), et en présence de 4,4'bipyridine. En présence de 4,4'bipyridines uniquement les courbes affichent des événements vers $10^{-3} G_0$.

La présence d'une seule molécule peut donc être décelée électriquement grâce à cette technique.

L'allure de la conductance de la constriction métallique et la détection des plateaux de conductance moléculaire sont fortement liées. Pour comprendre cette relation il faut prendre en compte deux éléments.

Le premier est que lorsque l'on étire la jonction Au-molécule-Au on déforme principalement les électrodes d'or jusqu'à un certain seuil puis la jonction se brise au niveau d'une liaison Au-Au. Xu *et al.*²⁷ ont ainsi montré grâce à des mesures de force par AFMⁱ combinées avec des mesures de conductance que lorsqu'une jonction Au-molécule-Au se brise, la force enregistrée est identique à celle enregistrée lors de la rupture d'une jonction Au-Au. Comme les énergies de liaisons sont différentes pour Au-Au et Au-S (liaison Au- thiols) ou Au-N (liaison Au-pyridine) c'est donc que la jonction Au-molécule-Au s'est brisée au niveau des

ⁱ AFM : Atomic Force Microscope

3.2 Conductance dans une jonction Au-molécule-Au

électrodes d'or. Ce premier aspect révèle donc que le plateau de conductance moléculaire correspond en réalité à une jonction Au-molécule-Au dont un contact d'or est en train de se déformer.

Le deuxième élément c'est que, dans un contact Au-Au, la conductance sur un plateau varie peu avec l'étirement. C'est à dire que tant que la jonction Au-Au est déformée entre deux réarrangement atomique, G est pratiquement indépendant de la distance pointe surface (plateau de conductance constant de la figure I.9). C'est donc grâce à cette propriété remarquable de l'or (ce n'est pas le cas avec d'autres métaux comme Al ou Pt), combiné avec le premier élément, qu'une seule molécule a la possibilité de signer sa présence en modifiant la conductance de manière caractéristique. Finalement c'est parce que la conductance d'une constriction d'Au est constante tant que sa section ne varie pas que l'on peut repérer une molécule.

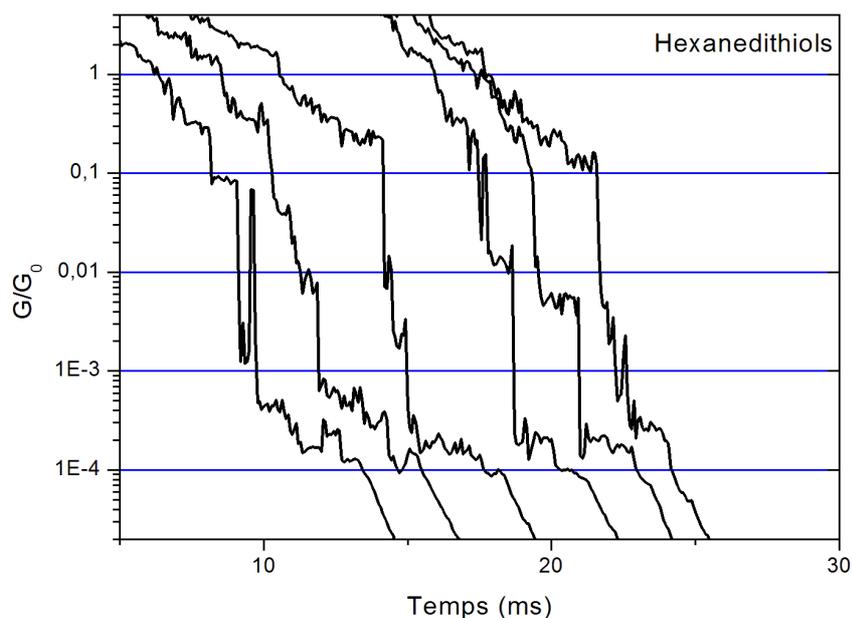


Figure I.14: Traces de conductances de jonctions brisées dans une solution de toluène contenant des hexanedithiols. Les événements pour des conductances en dessous de G_0 dénotent de la présence de molécules. L'étalement des valeurs moyennes de ces plateaux est très large et ne peut être imputé à la quantité de molécules dans la jonction. D'autres paramètres géométriques influencent le transport dans la jonction Au-molécule-Au.

La technique des jonctions brisées possède donc cet avantage de pouvoir lire directement la conductance d'une seule molécule. Toutefois, il serait faux de croire qu'elle résout

complètement la complexité de telles mesures. Nous l'illustrons simplement ci-dessus avec la figure I.14.

La figure I.14 affiche quelques exemples de conductance dans des jonction Au-hexanedithiols-Au. En dessous du quantum de conductance on retrouve à nouveau une décroissance par plateaux. Cependant, remarquons que ces plateaux de conductance moléculaire sont distribués sur une très large gamme de conductances. Des études très systématiques en contrôlant l'ensemble des paramètres (vitesse d'éloignement, température, indentation, etc...) sont donc indispensables. Nous en discuterons plus avant dans la section 4.2.

4 Discussions et résultats complémentaires

Dans laquelle les résultats présentés plus haut sont complétés et discutés pour illustrer les paramètres pertinents. Paramètres dont la maîtrise est nécessaire pour tendre vers un contrôle de ces nanojonctions. En particulier, nous verrons les effets de la température sur le comportement des courbes de conductance, l'importance de la configuration atomique du contact d'Au.

4.1 Sur la jonction Au-Au

4.1.1 De la robustesse du transport balistique

On pourrait penser que si on a tant tardé²⁸ à mettre expérimentalement en évidence le transport balistique après sa prédiction théorique²⁹, c'est parce que cela requérait une combinaison de conditions expérimentales exceptionnelles. La première manifestation à basse température dans des échantillons "sculptés" dans un gaz d'électrons 2D abondait d'ailleurs dans ce sens²⁸. En fait, observer les fameux plateaux de conductance est une expérience assez "facile".

Il n'est pas nécessaire de travailler à très basse température. Il n'est pas nécessaire non plus d'opérer en ultra vide pour former un contact atomique. Cette expérience est simple dans son principe : fabriquer un contact et le briser en le séparant en deux électrodes. Dès lors, elle offre la possibilité de mesurer le courant au travers d'un seul atome (le contact ponctuel) sans déployer de moyens expérimentaux contraignants. A la suite d'autres³⁰, à température ambiante, à l'air, nous avons observé ces plateaux de conductance. Plusieurs des histogrammes de la figure I.15 qui présentent des pics à des multiples entiers de G_0 ont été acquis très simplement, dans ces conditions.

De plus, observer les plateaux de conductance d'un contact atomique d'Au étiré est une expérience très robuste aux conditions expérimentales. Changer radicalement la tension, la température, la vitesse de rupture, l'environnement n'affecte pas qualitativement cette observation.

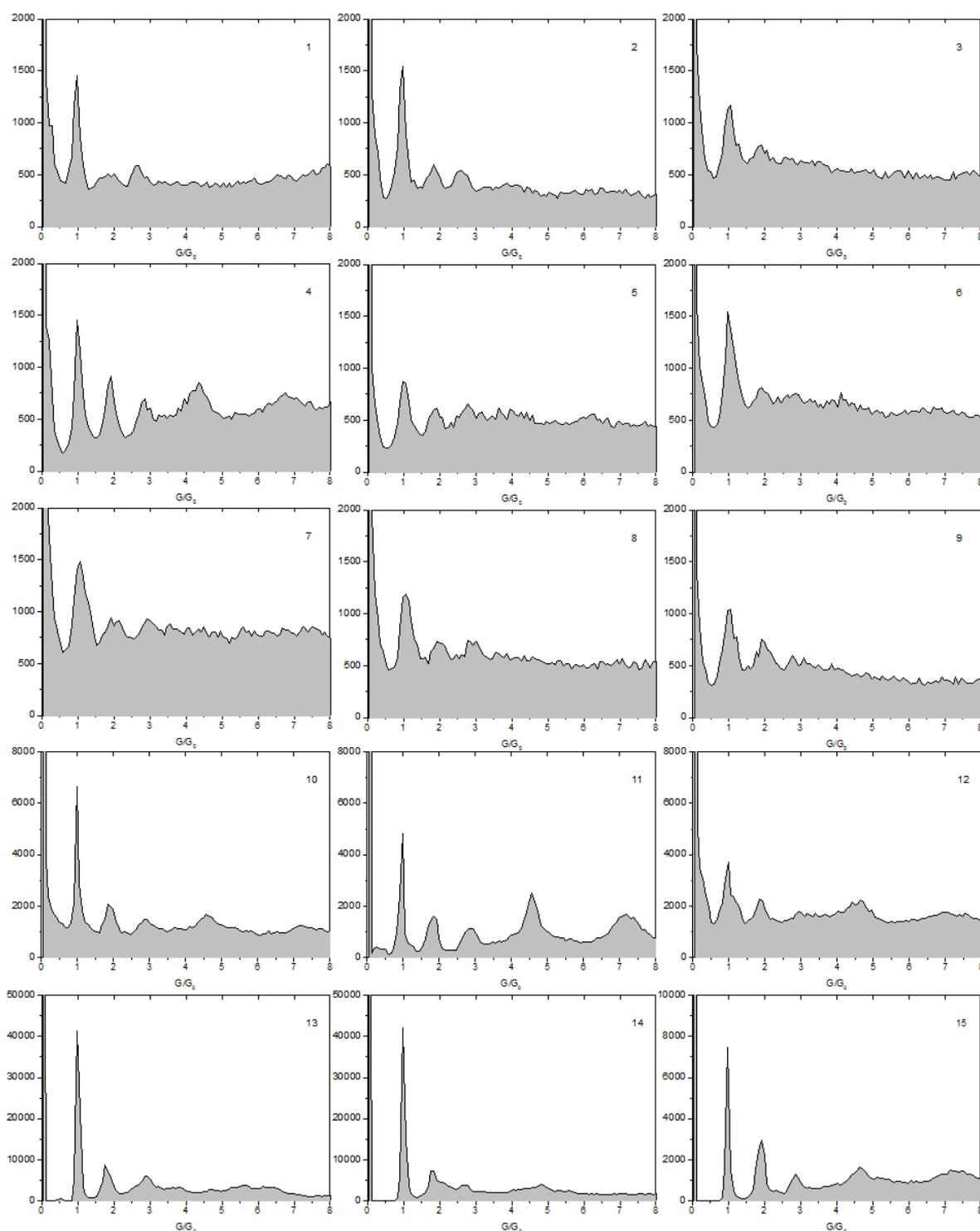


Figure I.15: Cinq séries de 3 histogrammes de conductance. Ils ont été choisis pour montrer la diversité de leur allure. Les paramètres expérimentaux comme la tension pointe échantillon, la vitesse de rétraction de la pointe, la pression, la température, et le STM-BJ sur lequel les $G(z)$ ont été acquises n'ont pas été changés au cours d'une série. Quelles que soient les conditions dans lesquelles nous avons travaillé (voir table I.1 ci-dessous), tous ces histogrammes présentent un pic à $1G_0$ manifeste de la formation de contacts atomiques.

4.1 Sur la jonction Au-Au

Les histogrammes de la figure I.15 en attestent. Ceux d'une même ligne (série) ont été acquis dans mêmes conditions expérimentales. D'une ligne/série à l'autre les conditions ont été changées conformément à ce qui est indiqué dans la table I.1.

Nous avons obtenu des résultats entre la pression atmosphérique et 10^{-9} torr, fait varier la tension pointe échantillon d'un facteur 100 (de 13mV à ~ 1 V), la température entre 100 K et 300K, les vitesse d'étirement d'un facteur 15 (de 6pm/ms à 100pm/ms). En outre, nous avons utilisé plusieurs STM-BJ différents (voir annexe 2), plus ou moins bien protégés des vibrations extérieures.

Dans tous les cas, on observe au moins un pic à $1G_0$. Comme nous l'écrivions plus haut mettre en évidence le transport balistique est particulièrement robuste.

Série	Histogrammes	STM-BJ	Température	Pression	Tension	Vitesse
1	1,2, 3	STM-BJ 2	300 K	atmosphérique	130mV	6pm/ms
2	4,5,6	STM-BJ 1	300 K	10^{-8} torr	130mV	12pm/ms
3	7,8,9	STM-BJ 1	300 K	10^{-8} torr	13mV	12pm/ms
4	10,11,12	STM-BJ 3	300 K	10^{-9} torr	70mV	100pm/ms
5	13,14,15	STM-BJ 3	100 K	10^{-9} torr	70mV	100pm/ms

Table I.1: Conditions expérimentales dans lesquelles ont été acquises les $G(z)$ composant les histogrammes de la figure I.15.

Bien que les conditions opératoires aient changé, de nombreuses caractéristiques sont communes à ces histogrammes. On observe généralement 3 pics autour des valeurs de conductance $1G_0$, $2G_0$ et $3G_0$. La largeur à mi-hauteur de ces pics augmente avec la conductance. Le pic à $1G_0$ est toujours plus étroit que les autres. Cela traduit probablement la réduction du nombre de configurations atomiques possibles qui correspondent à une conductance $1G_0$. Il arrive qu'on observe un quatrième pic (par exemple sur l'histogramme n°11 de la figure I.15).

Il n'en demeure pas moins que si ces histogrammes sont similaires, ils ne sont pas identiques, même quand les conditions opératoires sont inchangées. Pourrions-nous comprendre les mécanismes responsables de leur formation ou de leur rupture, voire de progresser dans le contrôle de ces contacts ? Cela peut paraître très ambitieux. Dans un premier temps, nous allons tenter parmi les paramètres auxquels nous avons accès de déterminer ceux qui ont la plus grande influence.

La figure I.15 n'est qu'un échantillon de quelques histogrammes parmi des centaines. En

déduire le rôle des paramètres expérimentaux sur l'allure de l'histogramme est un raccourci que nous ne pouvons prendre. D'un histogramme à l'autre, dans les mêmes conditions expérimentales, le nombre de pics, leur forme, évoluent. On en a une illustration avec les histogrammes 4, 5 et 6. Le nombre de pics passe de 4 pics sur le 4^{ème} histogramme à 2 pics sur le 6^{ème}. On note aussi que la forme et l'amplitude du pic $1G_0$ évolue. Cette remarque illustre que notre petite liste de paramètres n'est pas exhaustive. D'autres, que nous ne contrôlons pas (au premier rang desquels les détails de la configuration atomique) influencent la forme de l'histogramme.

Il est donc prématuré, à la seule vision des histogrammes, de déterminer sans ambiguïté le rôle des paramètres. Cependant, des tendances sont indéniables. Nous sommes par exemple convaincus qu'un mauvais système d'amortissement des vibrations élargit le pic à $1G_0$. On pourra par exemple comparer ce pic sur les deux dernières séries (acquises avec un STM suspendu par des ressorts amortis par courants de Foucault) au même pic sur les trois premières séries (acquises avec des STM avec un amortissement sommaire). Un autre paramètre à une forte influence. Il s'agit de la température. La comparaison entre la dernière série (100 K) et l'avant dernière (300 K) montre que le contraste entre les pics et le "fond continu" est amélioré à basse température. A notre connaissance cette tendance n'a été mentionnée que par Sirvent *et al.*³¹

La basse température présente d'autres manifestations spectaculaires que nous allons illustrer ci-dessous.

4.1.2 Influence de la température sur des $G(z)$ successives

Nous venons de voir que la température influençait la forme de l'histogramme qui est le premier degré de la statistique. Pour aller plus avant, on peut regarder directement les événements individuels ou plus exactement leur signature sur chacune des courbes $G(z)$.

Deux cycles approche-retrait successifs ne provoquent pas forcément la même séquence de réarrangements atomiques. Le "chemin" entre les différentes configurations atomiques adoptées par la constriction peut ne pas être le même d'un cycle à l'autre. Ceci se traduit par des allures différentes entre $G(z)$ successives.

4.1 Sur la jonction Au-Au

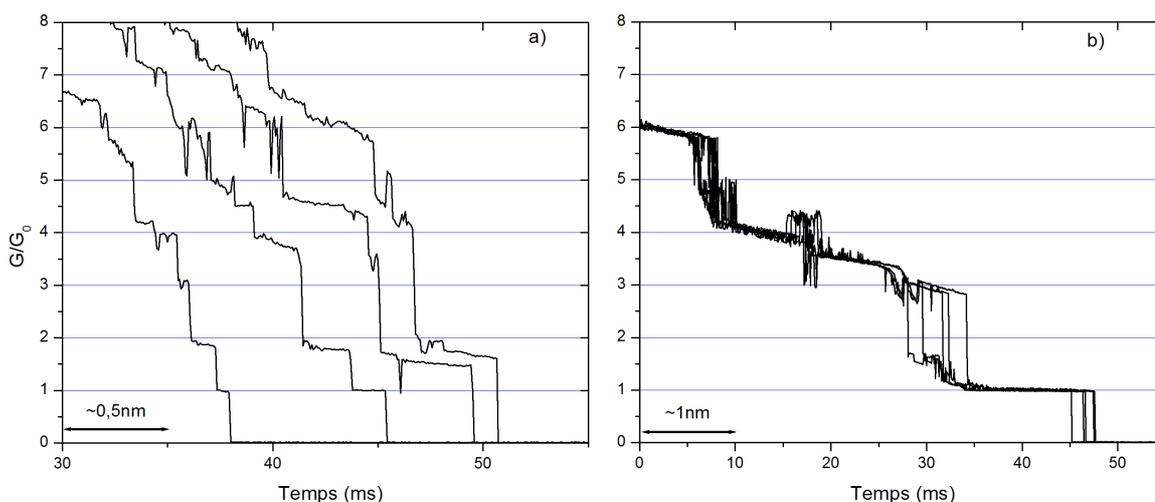


Figure I.16 : Quelques $G(z)$ consécutives obtenues au même endroit de la surface à une seconde d'intervalle environ. A gauche (a), à température ambiante et à droite (b) à 100 K. Aucun décalage des courbes n'a été effectué. La différence est saisissante. A température ambiante les 4 $G(z)$ consécutives sont similaires mais différents. Les plateaux ne sont pas obtenus pour la même extension piezo, n'ont pas la même longueur, etc... A contrario, à 100 K, les courbes se superposent presque exactement. Cela indique que les réarrangements atomiques se produisent de la même manière en dépit des "écrouissements" et des ruptures successifs de la jonction.

La figure I.16a montre plusieurs $G(z)$ enregistrées successivement à température ambiante; la longueur, la position et la forme des plateaux n'est pas reproduite. Cela montre que, en sus de la mécanique induite par la pointe, la diffusion joue aussi un rôle dans l'évolution temporelle de l'organisation à l'échelle atomique de la nanojonction. Le contrôle total de la constriction sous étirement nous échappe donc. Si cela est vrai, la température doit influencer le phénomène. C'est ce qu'illustre la figure I.16b où une séquence de $G(z)$ successives a été enregistrée à 100 K. Dans ce cas, les courbes se superposent, montrant que l'aminçissement de la constriction via les réarrangements atomiques suit le même scénario d'un cycle à l'autre. Notre expérience nous montre que cette "mémoire" d'un scénario se perd toutefois au bout de quelques cycles (jusqu'à une quinzaine). A température ambiante, cette "mémoire" est systématiquement perdue à la fin d'un cycle (figure I.16a).

Refroidir est intéressant mais n'est pas toujours possible. Par exemple si on veut étudier le transport au travers d'une molécule en solution. C'est toutefois très instructif ne serait-ce que pour l'aspect fondamental des processus. En refroidissant à très basse température (2 K) de telles jonctions, Agrait *et al.*^{32,33} ont pu "geler" les mouvements des atomes et supprimer l'excitation thermique des phonons. La spectroscopie I-V de la jonction permet de mettre en évidence

l'excitation de ces phonons par les électrons ayant une énergie suffisante ($\sim 12\text{meV}$). La chute de conductance du fil au dessus de ces 12meV traduisant alors sans ambiguïté qu'une partie des électrons subit des interactions avec les phonons suivant une retrodiffusion inélastique. Nous allons vous montrer que les processus inélastiques peuvent être décelés à température ambiante.

4.1.3 Effets inélastiques à température ambiante

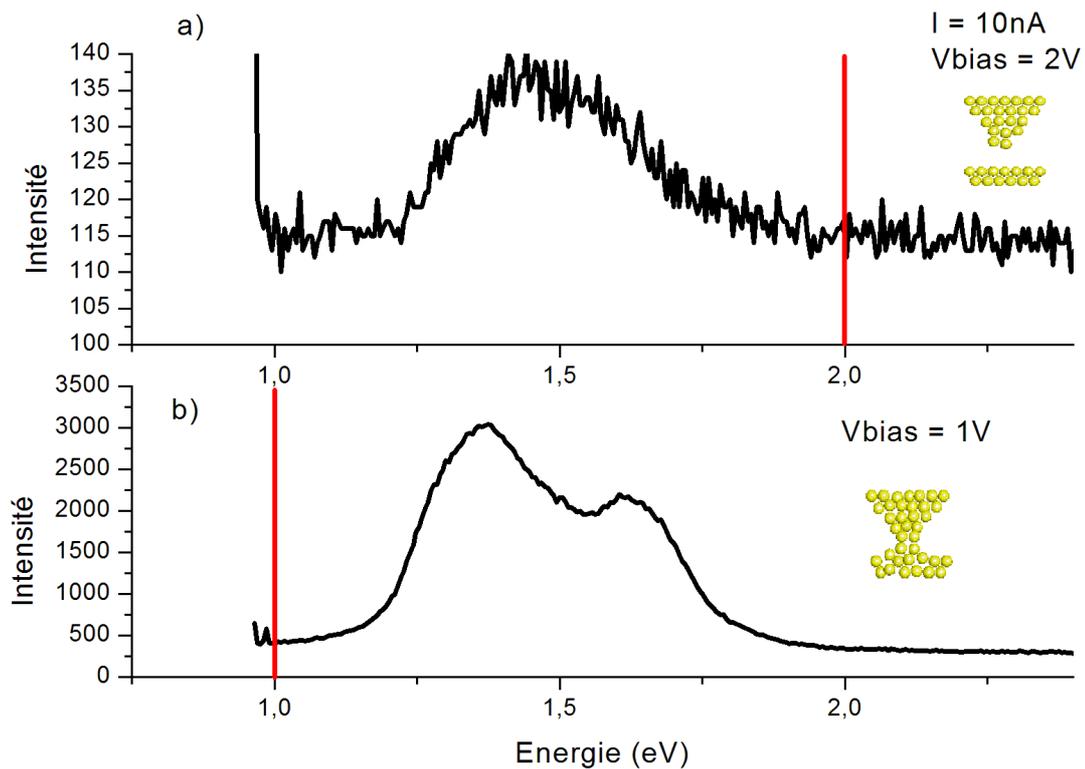
En fait il existe de nombreux exemples de mesure des effets inélastiques à température ambiante. Le plus fameux d'entre-eux est sans doute l'effet Raman³⁴. Des faisceaux électroniques sont aussi utilisés pour sonder de tels effets. Dans des microscopes électroniques à transmission avec des énergies cinétiques de plusieurs centaines de keV, ou à plus basse énergie, en pertes d'énergie d'électrons lents³⁵. Dans ces trois cas, l'analyse spectroscopique après interaction des photons ou des électrons émis dans l'air ou en vide renseigne sur les pertes.

Dans un matériau massif, on peut aussi interroger les effets inélastiques par spectroscopie tunnel d'électrons inélastiques (IETS). Elle a été largement pratiquée dans les années 70³⁶. Les microscopistes tunnel ont depuis le début voulu transférer cette technique à l'échelle locale mais ont mis quelques temps à surmonter les difficultés³⁷. En régime de contact ponctuel l'expérience a aussi été réalisée et c'est ce que nous écrivions au dessus³³. L'analyse spectroscopique se fait alors en mettant à profit que l'on peut décaler les niveaux de Fermi de part et d'autres de la barrière tunnel ou de la "barrière balistique".

Les pertes peuvent être de nature variée. Leur manifestation peut également différer. Pour déceler, via une spectroscopie tunnel, les canaux de pertes (ici par interaction électrons-phonons) dans un nanofil d'Au, il est nécessaire de travailler à très basse température³³. Les effets inélastiques ont néanmoins lieu même à température ambiante. Ils se manifestent indirectement, autrement que sur la spectroscopie tunnel. Notamment, consécutivement à ces pertes, une émission de lumière peut être décelée. Cela étant, a priori, rien n'atteste que ce processus inélastique ait lieu dans la nanojonction. Rien n'interdit par exemple que les électrons balistiques injectés se thermalisent radiativement "loin" dans l'électrode dont le niveau de Fermi est le plus bas. Cette question ressemble à celles que se sont posées les personnes ayant observé de l'émission de lumière en STM. Elles ont conclu que les phénomènes radiatifs étaient liés à la jonction^{38,39,40}. Nous avons ici un autre argument expérimental (le dispositif est décrit en annexe 2) qui nous mène à la même conclusion dans le cas du contact ponctuel.

4.1 Sur la jonction Au-Au

Nous avons mesuré l'émission de lumière entre la pointe STM et la surface en mode "contact" (figure I.17). Nous avons également mesuré l'émission de lumière en mode STM (par comparaison, le régime tunnel correspond à une conductance de l'ordre de $10^{-5}G_0$). Dans la configuration tunnel, les grandes lignes du spectre d'émission sont connues⁴¹. On observe une émission de lumière et les plus énergétiques des photons ont une énergie inférieure à eV_{bias} . En mode contact la situation est drastiquement différente. Pour une polarisation de 1 volt, on observe en effet des photons d'énergie bien supérieure (figure I.17). Cela suggère des excitations à plusieurs particules. Rappelons que la densité du courant dans le nanofil est gigantesque (sous 1V, on a de l'ordre de 10^{15}A/m^2)ⁱ. Les interactions électrons-électrons (localement, dans la nanojonction) sont donc susceptibles de devenir importantes. On peut alors exciter des processus énergétiques qui, à leur tour, se désexcitent (partiellement) radiativement.^{42,43}



Nous ne voulons pas discuter ici des processus mais souligner deux points. Le premier est que cette technique "allume" une source de lumière extrêmement localisée (donc extrêmement brillante). Source de lumière qui pourrait ouvrir la voie pour une analyse spectroscopique des

i $J = I/S$ avec J densité de courant, I le courant et S la surface. Pour une tension de 1V entre la pointe et l'échantillon, un contact d'impédance de l'ordre de $1/G_0$: $I = G_0 \cdot V = 77,4 \mu\text{A}$. S est de l'ordre de $0,06 \text{ nm}^2$ soit $J \sim 10^{15} \text{ A/m}^2$.

entités à proximité immédiate (nanométrique) de la jonction. Cette intéressante perspective impose néanmoins de maîtriser la stabilité de la source (donc de la nanojonction) sur des temps suffisamment longs. Il y a, bien sûr la voie de refroidir³³ mais elle restreint le spectre des observations. Il existe également la possibilité d'aller vers des nanojonctions beaucoup plus rigides. Les MCBJ s'y prêtent bien et c'est l'une des raisons pour lesquelles nous en avons engagé le développement (cf annexe 5).

4.2 Sur les jonctions Au-molécule-Au

Plus haut, dans la section I.3.2, nous avons montré qu'il était possible de détecter la signature de la présence d'une molécule par la mesure de conductance. Cela au travers de l'enregistrement d'une série de plateaux de conductance sous le quantum de conductance. Cependant, nous avons mentionné que nos expériences mettaient en évidence une forte dispersion des valeurs de conductance des plateaux moléculaires (figure I.14). Nous ne sommes pas les seuls à rencontrer ce type de dispersion. La section I.4.2.2 l'illustrera et montrera l'étendue des résultats obtenus. Préalablement, dans la section I.4.2.1, nous allons observer comment le type de courbes de conductance moléculaire présenté plus haut (cf. I.3.2) se reflète dans l'histogramme. Nous verrons que, sans tri des courbes, sans les choisir, on n'aboutit pas à des histogrammes aussi épurés et contrastés (pic/fond continu) que ce que nous avons pu voir précédemment pour l'Au, ou même sur ce que l'on trouve dans les publications pour les molécules. Pour cela nous nous appuyerons sur nos résultats et sur d'autres que nous avons puisés dans la littérature.

Nous finirons avec une discussion sur les phénomènes susceptibles d'expliquer ces différences. Celle-ci mettra en évidence les paramètres physiques dont le contrôle est nécessaire pour maîtriser la nanojonction Au-molécule-Au.

4.2.1 Histogrammes des conductances d'une jonction Au-molécule-Au.

Pour l'Au, nous avons vu que les plateaux de conductance étaient multiples entiers de $G_0=2e^2/h$. La valeur de G_0 correspondant à un fil de section atomique. De même, pour déterminer la conductance d'une seule molécule (notée $T_{mol} \cdot G_0$), il nous faut repérer les valeurs préférentielles des plateaux moléculaires. Pour cela, il est possible de tracer l'histogramme des conductances des jonctions Au-molécules-Au afin de faire apparaître les valeurs préférentielles

4.2 Sur les jonctions Au-molécule-Au

adoptées par les plateaux des molécules. Des pics dans l'histogramme à des valeurs précises traduiraient alors la présence fréquente des plateaux à ces valeurs. Le pic de plus faible conductance donnerait ainsi la valeur de conductance d'une seule molécule.

En fait, cette description ne correspond pas du tout à nos observations ni à celles de la plupart des groupes d'ailleurs. La figure I.18 est l'histogramme de 256 courbes de conductances mesurées en STM-BJ dans une solution de 4,4'bipyridines. L'histogramme de la solution témoin (le solvant seul) est également affiché et, en encadré, sont représentées quelques $G(z)$ au hasard. La présence des 4,4'bipyridines est effectivement non ambiguë; on le voit à l'épaulement en dessous de $10^{-3} G_0$, mais il est tellement large qu'il n'est pas raisonnable d'en extraire la valeur de conductance d'une molécule unique.

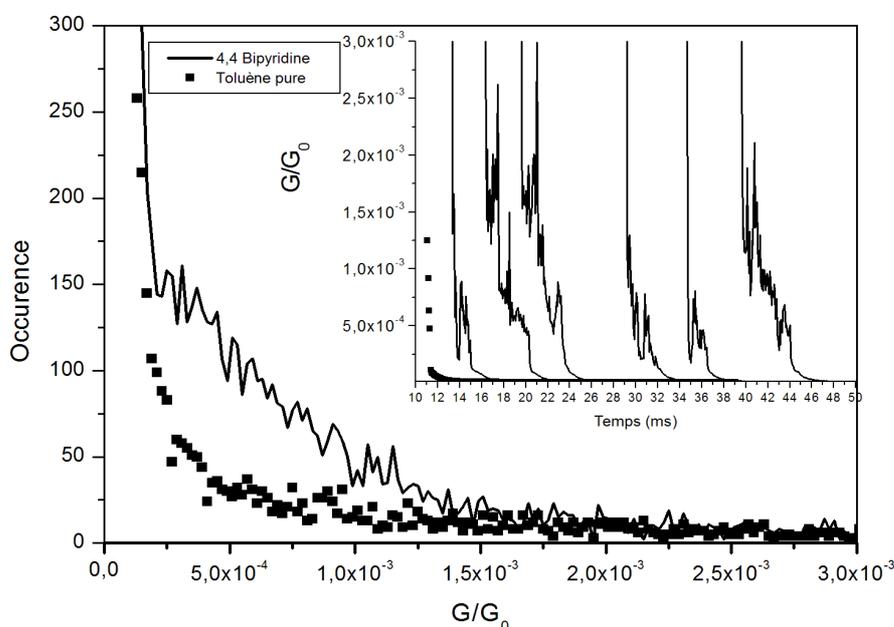


Figure I.18 : Histogramme des conductances de 256 $G(z)$ dans une solution de toluène (solvant) pur (carrés) et en présence de 4,4'bipyridines (ligne continue). La contribution des 4,4'bipyridines est observable entre $2.10^{-4} G_0$ et $1.10^{-3} G_0$ environ. En insertion, quelques exemples des $G(z)$ ayant servi à construire ces histogrammes.

Ulrich *et al.*⁴⁴ (figure I.19), ou encore Lortscher *et al.*⁴⁵ observent des résultats similaires pour des benzènedithiols. Notamment, l'histogramme ne met pas en évidence une quelconque série de pics situés à des multiples d'une valeur fondamentale.

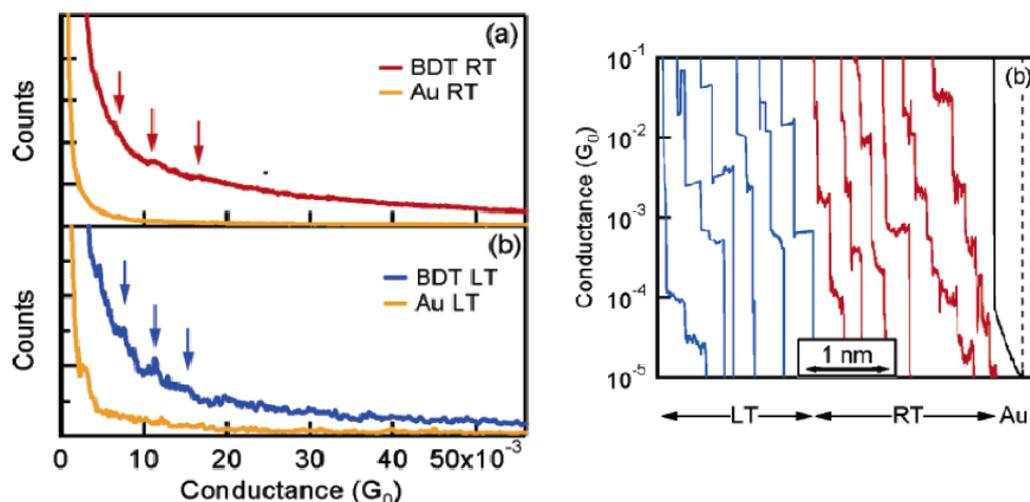


Figure I.19: A gauche, histogramme des conductances de milliers de $G(z)$ à température ambiante (gauche (a)) et à 30K (gauche (b)). A droite, quelques $G(z)$ dans des jonctions Au-benzenedithiols-Au à température ambiante (RT) et à 30K(LT). Malgré les plateaux moléculaires sur les $G(z)$, les histogrammes, construits à partir de toutes les courbes expérimentales, ne mettent pas de pics en évidence. Les courbes à 30 K sont enregistrées avec une MCBJ, celle à l'ambiante avec un STM-BJ. D'après Ulrich *et al.*⁴⁴

Sur ces deux exemples, l'histogramme des $G(z)$ ne fait pas apparaître de série de pics en dessous de G_0 . En fait cet histogramme "linéaire" (celui des probabilités de mesurer une conductance G) n'est pas l'outil le plus pertinent. Nous lui préférons l'histogramme "logarithmique" (celui des probabilités de mesurer $\log G$). La première raison est que nous avons insisté plus haut sur l'intérêt de disposer d'un convertisseur I-V avec une large dynamique (supérieure à 6 ordres de grandeur) de conductance. Et ce, pour ne pas introduire d'arbitraire dès la mesure. Il est donc cohérent de ne pas le faire au niveau de la représentation. Mais il y a aussi une autre raison. Les impédances des molécules peuvent être de l'ordre des impédances d'une jonction tunnel. Ainsi, si la "capture" d'une molécule par la "nanopince" n'est pas systématique, statistiquement, le signal de la molécule pourrait être dominé par la décroissance tunnel exponentielle entre les deux électrodes métalliques. L'histogramme logarithmique présente l'avantage de transformer ce comportement en un fond continu constant. Cette idée, somme toute naturelle est apparue pour la première fois dans une publication de Gonzalez *et al.*⁴⁶ en 2006.

Nous présentons nos données sur les 4,4'bipyridines sous forme d'histogramme logarithmique (figure I.20). Ce sont les mêmes que celles déjà partiellement représentées plus haut sous forme d'histogramme linéaire.

4.2 Sur les jonctions Au-molécule-Au

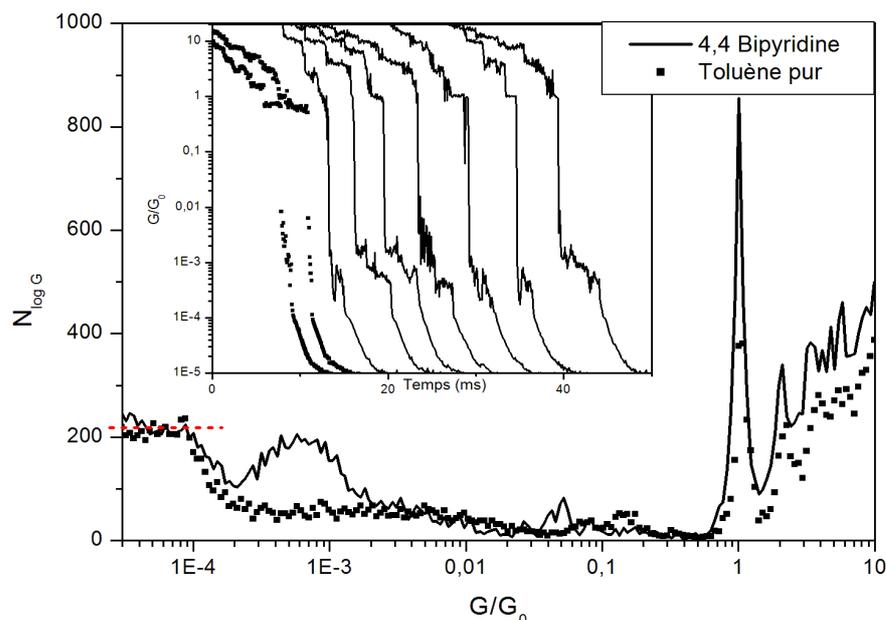


Figure I.20 : Histogramme logarithmique des données obtenues sur les 4,4' bipyridines. Il s'agit des mêmes données que celles ayant servi à construire la figure I.18. A droite, on reconnaît les pics de conductance des plateaux de l'or aux multiples de G_0 . A gauche, la bosse entre $\sim 2 \cdot 10^4 G_0$ et $\sim 1 \cdot 10^3 G_0$ correspond aux contributions des 4,4' bipyridines. Le fond continu constant (souligné par des pointillés) en dessous $\sim 10^4 G_0$ correspond à la contribution du courant tunnel (voir texte). L'ensemble des 256 courbes a été utilisées sans sélection préalable.

Ce type d'histogramme permet de visualiser l'ensemble complet des valeurs de conductance : de celles correspondant au contact Au-Au (au dessus de G_0) à celles d'une jonction Au-molécules-Au (quelques $10^4 G_0$ dans ce cas). Entre ces deux domaines, pratiquement aucune valeur de conductance n'est enregistrée conformément aux sauts abrupts de conductance entre le dernier contact Au-Au et le contact moléculaire ou le régime tunnel. Ces sauts sont clairement visibles par exemple sur les $G(z)$ de l'encadré de la figure I.20. En présence de toluène pur, ces sauts, lorsque l'on sépare les électrodes, font tomber la conductance à $\sim 10^4 G_0$, valeur en dessous de laquelle on est en régime tunnel et où l'histogramme affiche donc un plateau.

Cet histogramme peut sembler décevant au regard de ce que l'on peut avoir en mémoire pour les contacts d'or. Il n'en correspond pas moins à la réalité et à la richesse des configurations rencontrées. La figure I.21 est issue d'une publication récente du groupe de J.M van Ruitenbeek⁴⁷, au tout premier plan mondial dans le domaine des contacts ponctuels. Les données ont été obtenues avec des hexanedithiols en utilisant une MCBJ. Qualitativement, nos résultats se comparent très honorablement à ceux-ci.

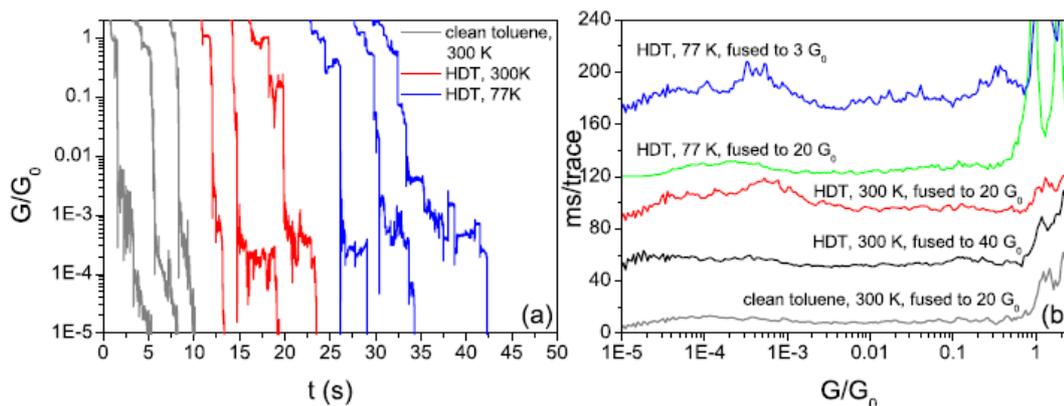


Figure I.21 : A droite, histogrammes logarithmiques de contacts moléculaires. La courbe du bas correspond au solvant tandis que les 4 courbes repérées par HDT (pour hexanedithiols) correspondent aux mesures avec les molécules fonctionnalisées. D'après Martin *et al.*⁴⁷

Pour en revenir à nos résultats de la figure I.20, la bosse associée aux 4,4'bipyridines est centrée autour de $6 \cdot 10^{-4} G_0$. C'est cette valeur que nous prendrons comme conductance d'une molécule de 4,4'bipyridine. Cette valeur est aussi celle à laquelle parviennent Zhou *et al.*⁴⁹ ou encore Quek *et al.*⁵⁸. Précisons cependant qu'elle diffère de celle proposée par le groupe de N.J.Tao³. Nous y reviendrons.

On le voit sur ces résultats globaux récents où l'on montre tout, la dispersion des mesures de conductance, bien moindre qu'avant l'avènement de cette technique reste néanmoins importante. Cela rend les analyses délicates.

Certains groupes ont « filtré » leurs résultats. D'une part, plus ou moins volontairement en utilisant un amplificateur courant-tension linéaire qui n'a qu'une fenêtre de dynamique réduite. D'autre part en triant les courbes $G(z)$ mesurées. D'aucuns ont éliminé les courbes ne présentant pas de plateaux de conductance moléculaire clairement identifiables ou des plateaux présentant trop de fluctuations.^{3,48,49,50} D'autres ont choisi d'autres arbitraires. Lorsqu'un contact Au-Au se brise, le courant (tunnel) décroît très vite car la tension (mécanique) emmagasinée dans le fil d'au⁵¹ augmente alors la distance interélectrodes bien plus vite que la céramique piézo. Puisque c'est toujours une liaison Au-Au qui est brisée²⁷, ce critère peut être mis à profit pour détecter, à partir des plus petits courants, la présence du « dernier » plateau de conductance (inférieur à G_0)⁵². Dans tous ces cas, l'élimination du « fond continu » introduit un arbitraire dans la sélection des courbes. Que cet arbitraire résulte d'un tri visuel des courbes individuelles ou que cet arbitraire soit issu d'un tri informatique, il reste lié à l'appréciation de l'expérimentateur.

Les histogrammes obtenus sont alors très impressionnants et ressemblent qualitativement à ceux des contacts Au-Au (figure I.11) plus qu'à ceux que nous avons présenté plus haut (figure

4.2 Sur les jonctions Au-molécule-Au

I.18). Deux exemples de ces histogrammes sont représentés sur la figure I.22.

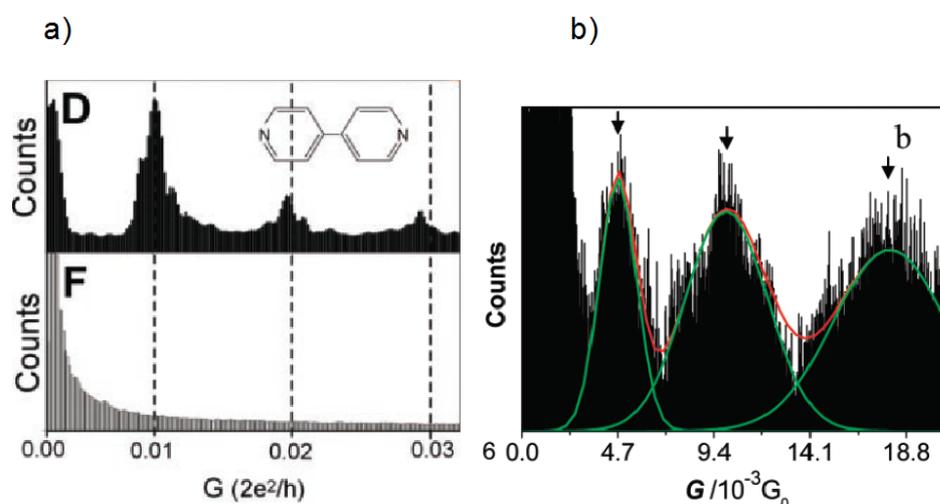


Figure I.22. Histogrammes linéaires de conductances de 4,4'bipyridine extraits de deux publications différentes. Un tri a été effectué sur les $G(z)$. Les pics de la conductance moléculaire sont très fins. La valeur extraite est de $10^{-2}G_0$ à gauche³ et de $4,7 \cdot 10^{-3}G_0$ à droite⁴⁹.

Les histogrammes des courbes triées (figure I.22a et I.221b) exhibent 3 pics. On les trouve à $1 \times 1.10^{-2}G_0$, $2 \times 1.10^{-2}G_0$ et $3 \times 1.10^{-2}G_0$ sur la figure I.22a (Xu *et al.*³) et à $1 \times 4,7.10^{-3}G_0$, $2 \times 4,7.10^{-3}G_0$ et $3 \times 4,7.10^{-3}G_0$ sur la figure I.22b (Zhou *et al.*⁴⁹). Ces multiples d'une conductance moléculaire élémentaire sont attribués à une, deux ou trois 4,4'bipyridine en parallèle dans la jonction. On peut toutefois noter que cette conductance élémentaire n'est pas la même pour Xu *et al.*³ et Zhou *et al.*⁴⁹. Pour compléter, mentionnons que Zhou *et al.*⁴⁹ reportent aussi une autre série de pics de conductance à des valeurs (plus basses) multiples de $6.10^{-4}G_0$. Cette dernière valeur se rapproche de celle que nous avons mesurée (figure I.20) mais on peut s'interroger sur la valeur de conductance d'une seule 4,4'bipyridine.

Nous allons voir dans la section qui suit que cette dispersion des mesures n'est pas un cas isolé. Elle apparaît dans toutes les mesures de conductance moléculaire et si les techniques récentes (STM-BJ, MCBJ) ont considérablement réduit la barre d'erreur (et continuent à le faire), celle-ci demeure importante.

4.2.2 Comparaisons des valeurs rapportés sur la conductance d'une molécule unique acquise avec la technique des jonctions brisées

Nous avons dit en introduction que les différentes techniques de mesure de conductance moléculaire conduisaient à des valeurs extrêmement disparates. Ainsi, selon les groupes, la méthodologie, etc... pas moins de huit ordres de grandeur sont donnés pour la conductance mesurée puis ramenée à celle d'un octanedithiol unique par exemple⁴. Parmi les techniques, celles opérant avec un tout petit nombre de molécules (STM-BJ, MCBJ, CP-AFM) conduisent aux conductances les plus fortes¹¹. Si l'on se restreint à ces techniques, comme nous l'avons dit ci-dessus, une dispersion persiste mais elle est sans commune mesure avec celle observée globalement. L'objet de cette section est de se concentrer sur ces résultats.

Le tableau I.2 synthétise les résultats d'une vingtaine de publications. Ce tableau positionne l'expérience pionnière de Xu et Tao³ qui apparaissait en 2003 comme LA solution (voir notre introduction). Cet article a indéniablement ouvert une voie mais doit être aujourd'hui reconsidéré dans le contexte de l'afflux de publications. En particulier il perd son caractère de mesure dépourvue d'ambiguïté.

On peut constater que la conductance d'une seule molécule d'octanedithiol varie d'un facteur $25^{3,47,48,49,52,54,55,56}$; celle d'une molécule d'hexanedithiol d'un facteur $100^{3,26,48,50,52,54,55}$. Pour cette molécule, un même groupe⁵⁰ a observé jusqu'à 3 séries de pics (multiples de $2,6 \cdot 10^{-3} G_0$ de $1,9 \cdot 10^{-4} G_0$ et de $2 \cdot 10^{-5} G_0$) !

4.2 Sur les jonctions Au-molécule-Au

Molécule	G/(G ₀)	Technique	Site	Références															
				3	53	48	56	54	57	50	55	47	46	45	59	52	58	49	
BDT	0,1	MCBJ	Kyoto (Japon)						X										
BDT	1,1.10 ⁻²	STM-BJ	ASU (E.U.)		X														
BDT	1.10 ⁻²	MCBJ	Kyoto (Japon)						X										
BDT	4,9.10 ⁻⁵	MCBJ	Erlangen(Allemagne)-Rüschlikon (Suisse)											X					
BPY	1.10 ⁻²	STM-BJ	ASU (E.U.)	X															
BPY	4,7.10 ⁻³	STM-BJ	Xiamen-Wuhan (Chine)															X	
BPY	3.10 ⁻³	STM-BJ	Berkeley-Columbia (E.U)															X	
BPY	6.10 ⁻⁴	STM-BJ	Xiamen-Wuhan (Chine)															X	
BPY	6.10 ⁻⁴	STM-BJ	Marseille (France)												X				
BPY	6.10 ⁻⁴	STM-BJ	Berkeley-Columbia (E.U)															X	
BPY	1,6.10 ⁻⁴	STM-BJ	Berkeley-Columbia (E.U)															X	
C6	26.10 ⁻⁴	STM-BJ	Tokyo (Japon)							X									
C6	12.10 ⁻⁴	STM-BJ	ASU (E.U)	X															
C6	11,4.10 ⁻⁴	STM-BJ	ASU (E.U)			X													
C6	7.10 ⁻⁴	MCBJ	Leiden-Delft (Pays Bas)									X							
C6	3,6.10 ⁻⁴	STM-BJ	Berkeley (E.U)													X			
C6	2,28.10 ⁻⁴	STM-BJ	ASU (E.U)			X													
C6	1,9.10 ⁻⁴	STM-BJ	Tokyo (Japon)							X									
C6	0,94.10 ⁻⁴	STM-BJ	Tokyo (Japon)					X											
C6	0,3.10 ⁻⁴	STM	Liverpool (R.U)								X								
C6	0,2.10 ⁻⁴	STM-BJ	Tokyo (Japon)							X									
C8	25.10 ⁻⁵	STM-BJ	ASU (E.U)	X															
C8	25.10 ⁻⁵	STM-BJ	ASU (E.U)			X													
C8	5,2.10 ⁻⁵	STM-BJ	ASU (E.U)			X													
C8	5.10 ⁻⁵	STM-BJ	Xiamen-Wuhan (Chine)															X	
C8	4,5.10 ⁻⁵	MCBJ	Basel (Suisse)										X						
C8	4,4.10 ⁻⁵	STM-BJ	Berkeley (E.U)													X			
C8	1,44.10 ⁻⁵	CP-AFM	ASU (E.U)				X												
C8	1,3.10 ⁻⁵	STM	Liverpool (R.U)								X								
C8	1,3.10 ⁻⁵	STM-BJ	Tokyo (Japon)					X											
C10	20.10 ⁻⁶	STM-BJ	ASU (E.U)	X															
C10	15,8.10 ⁻⁶	STM-BJ	ASU (E.U)			X													
C10	5,7.10 ⁻⁶	STM-BJ	Berkeley (E.U)													X			
C10	3,16.10 ⁻⁶	STM-BJ	ASU (E.U)			X													

Table I.2 : Synthèse des valeurs de la conductance dans une jonction Au-molécule unique-Au obtenues par STM-BJ, MCBJ ou CP-AFM d'après les résultats de la littérature. Les mesures de courant se font généralement en appliquant une tension continue de l'ordre de la dizaine de mV.

Le tableau regroupe des chaînes modèles d'alcanethiols qui n'ont que des liaisons saturées et des molécules avec des électrons délocalisés (4,4'bipyridine, et benzenedithiols). Les abréviations sont les suivantes : BDT : Benzenedithiol; BPY : 4,4'bipyridine; C6 : hexanedithiol; C8 : octanedithiol, C10 : décanedithiol.

La figure I.23 est établie d'après la table I.2. Elle montre le domaine de variation de la conductance de 5 molécules.^{3,45,46,47,48,49,50,52,53,54,55,56,57,58,59} L'axe horizontal sert juste à séparer les 5 molécules.

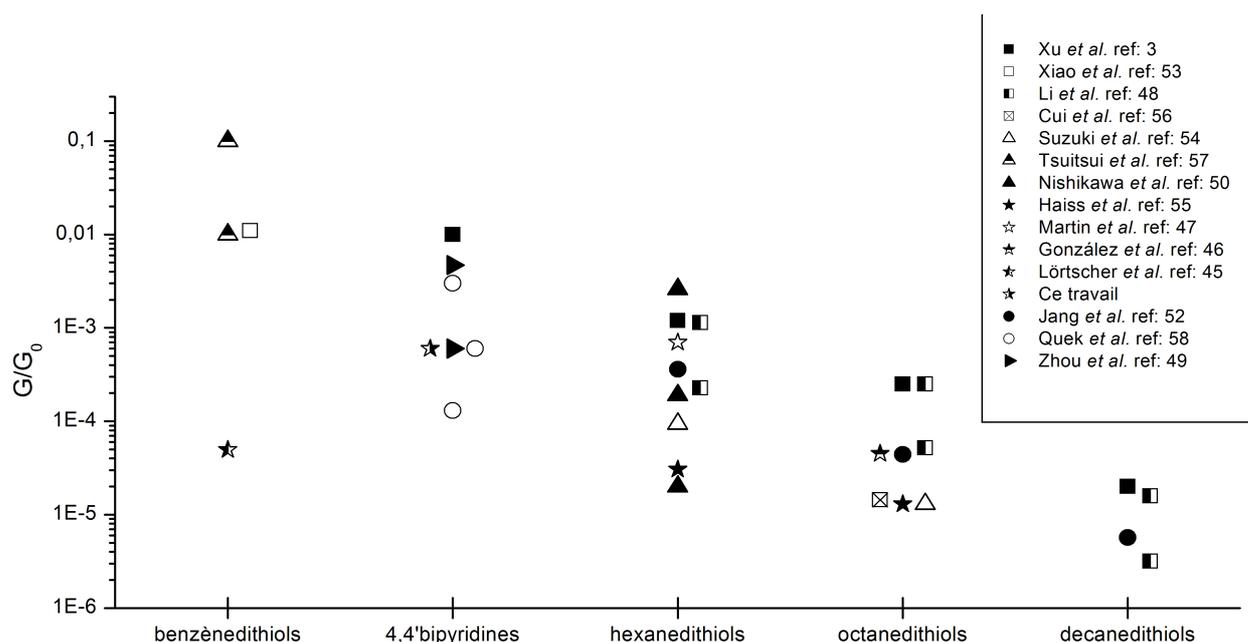


Figure I.23 : Conductances attribuées à une molécule unique chimisorbée par ses extrémités à deux électrodes d'or. Les valeurs de 5 molécules différentes sont reportées : benzenedithiols, 4,4'bipyridines, hexanedithiols, octanedithiols, decanedithiols. Des rapports allant d'un facteur 25 pour l'octanedithiol à un facteur 1500 pour le benzenedithiol sont observés. Les symboles se rapportent aux différentes publications citées dans la table I.2

Malgré la dispersion des mesures, on peut y noter des tendances. Les molécules ayant des électrons délocalisés (bipyridine, benzenedithiol) ont tendance à mieux conduire que les alcanedithiols. Parmi ces dernières, la conductance diminue avec la longueur de chaîne linéaire carbonée (hexane, octane et décanedithiols).ⁱ

i Quelques trop rares groupes^{3,48,52,54,55} ont fait des mesures sur au moins deux des alcanethiols suscités. Ils reportent une dépendance de la conductance exponentielle avec le nombre N d'atomes de carbone (comme on peut s'y attendre dans le cas d'un processus tunnel). Le β du $G = G_a \exp(-\beta.N)$ en est extrapolé. Si le groupe de Haiss annonce un beta de $\sim 0,5$, celui de Tao propose un beta ~ 1 soit une valeur conforme à celle qui est souvent avancée à partir des mesures en couches autoassemblées¹¹.

4.2 Sur les jonctions Au-molécule-Au

Nous avons mis en avant que la mesure de la conductance d'une molécule unique chimisorbée à deux électrodes d'or peut s'étaler sur plusieurs ordres de grandeur. Nous allons discuter maintenant des paramètres qui peuvent expliquer ces écarts.

4.2.3 Des origines des variations de conductance attribuée à une molécule

La conductance d'une molécule unique en contact, par ses extrémités, avec des électrodes peut se décrire avec la formule de Landauer^{56,60,61} suivant :

$$G = G_0 \times T_g \times T_{mol} \times T_d$$

ou T_g , T_d et T_{mol} sont respectivement les probabilités de transmission à travers le contact gauche, le contact droit et la molécule. Si les deux contacts (gauche et droite) étaient parfaits, la mesure de G donnerait la valeur de T_{mol} (puisque $T_g = T_d = 1$). En fait, et ce n'est pas spécifique à une cette technique, le rôle des contacts et de leurs variations est absolument déterminant dans la mesure de la conductance d'une molécule. Ces variations sont régulièrement interprétées par le biais des différentes conformations des contacts Au-molécule dans les résultats expérimentaux.

L'un des principaux avantages des techniques sur molécule unique est de minimiser le nombre de contacts. Par là même, on peut espérer mieux comprendre, quantifier, voire contrôler l'influence de ces contacts. A l'heure où nous écrivons, nous ne sommes pas au bout de la route mais cela explique les efforts de la communauté dans cette direction. Nous allons ci-dessous illustrer quelques uns des mécanismes atomiques qui semblent affecter la qualité du contact.

Nous avons fait remarquer plus haut que certains groupes^{48,49,50} ont mis en évidence dans leurs histogrammes plusieurs valeurs élémentaires de la conductance (et parfois leur multiples). Nishikawa *et al.*⁵⁰ expliquent les 3 valeurs distinctes de conductance par deux modes de liaison molécule-Au distincts. L'un de bonne transmission, l'autre de transmission moindre (10 fois). Comme il y a deux contacts, le produit $T_g.T_d$ peut prendre 3 valeurs distinctes. Les auteurs attribuent ces deux modes de liaison à une terminaison thiol en site top (un seul Au premier voisin du S) ou en site hollow (3 Au premiers voisins du S). Ainsi les trois valeurs de conductance s'étagent sur deux ordres de grandeur.

Des simulations théoriques^{62,63,64} ont aussi montré que la conductance d'une molécule chimisorbée à une électrode d'or est significativement affectée (jusqu'à un facteur 1000) par le

site de liaison mais également par la géométrie à l'interface électrode-molécule (angle relatif entre la molécule et l'orientation cristallographique des électrodes).

Un autre paramètre a été mis en évidence par K.H Muller⁶⁵ et par Y. Hu *et al.*⁶⁶ Ces auteurs ont traité du point de vue théorique la conductance de molécules greffées à des électrodes d'or de configurations atomiques différentes. Leurs résultats convergent pour montrer que la conductance de la molécule est également influencée par le détail de la configuration atomique des électrodes.

5 Résumé et conclusions

Dans laquelle on conclue que tout nous ramène à la jonction Au-Au et à sa stabilité. Et que sa compréhension doit passer par une étude statistique plus approfondie. Que le même type d'étude sera nécessaire pour les jonctions Au-molécule-Au.

Dans ce chapitre, nous avons montré comment fabriquer un contact atomique ponctuel à partir d'un STM. Puis nous avons mis en évidence la quantification de la conductance et le transport balistique dans ce contact. Nous avons montré par la suite comment cette jonction atomique pouvait servir de "pinces crocodiles" pour mesurer la conductance d'une seule molécule.

Nous avons multiplié les expériences, dans différentes configurations, sur les contacts Au-Au pour mieux cerner la physique du contact. La température est apparue comme l'un des paramètres pertinents à utiliser pour le contrôle de ce contact. Nous avons montré également que, au delà de la vision réductrice du transport balistique dans la nanojonction, une (petite) partie des électrons subit des interactions inélastiques. Une émission de lumière, issue de la nanojonction, vient signer la présence de ces effets inélastiques. Son étude systématique, notamment comme marqueur des processus spectroscopiques à l'échelle nanoscopique requiert toutefois des temps d'acquisition que la stabilité actuelle de nos jonctions brisées ne nous permet pas encore.

Nous avons, par la suite, exploré la conductance dans les contacts moléculaires. Nous avons développé une partie des outils (matériels et logiciels) indispensables. Nous avons souligné qu'en dépit des énormes progrès apportés par ces techniques de jonction brisée (STM-BJ en particulier), la disparité des résultats expérimentaux reste importante. Nous avons toutefois mentionné que la réduction du nombre de contact à deux ainsi que la possibilité d'ajuster finement la séparation des électrodes permettait de progresser rapidement et d'entrevoir un contrôle possible des contacts moléculaires.⁵⁸

Dans le deuxième chapitre nous allons nous concentrer sur l'impérieuse nécessité d'études statistiques rigoureuses à partir de nombreuses données expérimentales. Nous effectuerons ces études sur les jonctions métalliques en ayant bien à l'esprit que la problématique est très proche pour les jonctions moléculaires. Ces études permettront notamment de souligner l'importance de la morphologie des contacts et de leur dynamique.

Chapitre II : Statistiques avancées

1 Introduction

Paradoxalement, l'une des leçons des études sur ces objets individuels uniques est la nécessité d'effectuer des études statistiques avancées. Ces études statistiques requièrent des mesures successives sur un grand nombre d'objets individuels.

Les statistiques avancées que nous avons mises en place se basent sur l'analyse individuelle des plateaux de conductance enregistrés lors des mesures de conductance en fonction de l'étirement de la nanojonction. Nous présentons les principaux résultats de cette analyse dans ce second chapitre.

Nous commençons par un historique de ce vaste champ d'étude que constituent les contacts atomiques ponctuels. Cette partie nous est nécessaire pour préciser les origines de la vision actuelle du contact atomique.

Nous avons enregistré des centaines de milliers de courbes $G(z)$. Pour étudier les plateaux individuels et y collecter l'information pertinente, il nous faut les identifier. Compte-tenu du nombre de données, cela doit être confié à un automate. Nous avons développé un tel automate logiciel.

Une fois ces plateaux automatiquement identifiés un à un, nous commençons l'analyse proprement dite. Notre analyse statistique des plateaux de conductance s'appuie sur 4 paramètres: la valeur de conductance moyenne des plateaux, l'occurrence des plateaux, la longueur et la pente des plateaux. L'analyse statistique de ces paramètres éclaire les mécanismes élémentaires en jeu. Elle sert de guide pour discuter : la rupture des jonctions, les configurations atomiques des contacts ou les interactions inélastiques...

Dans la dernière section, nous discutons, par l'exemple, quelques observations remarquables de systèmes à deux niveaux. Ceux-ci permettent de discuter qualitativement de différents paramètres comme les fréquences d'oscillation d'un atome à proximité immédiate de la nanojonction. Nous terminons avec un modèle analytique qui permet d'expliquer l'allure "anormale" de certaines transitions entre deux valeurs de conductance.

2 Historique sur les contacts atomiques ponctuels

En microscopie par effet tunnel la régulation est là pour maintenir le courant constant. Dans la pratique cela correspond à des conductances de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à G_0 . Dans ce régime tunnel, le courant varie exponentiellement avec la distance et la « résolution » attendue est d'autant meilleure que la pointe est proche de la surface. Dès 1987, Gimzewsky et Möller²⁵ explorent la transition entre le régime tunnel et le contact. Ils mesurent le courant tunnel tout en approchant continument une pointe (en iridium) d'une surface métallique (Ag polycristallin). Ils notent une transition brutale du courant. Lorsque la résistance entre pointe et surface descend à quelques dizaines de $k\Omega$, elle transite brutalement vers une valeur de l'ordre de $20k\Omega$. Ils attribuent cette transition au saut au contact. Contact de quelques atomes de section seulement.

Cette première mesure de conductance d'un contact de taille atomique est rapidement suivie par la mise en évidence de la quantification de la conductance dans un gaz d'électrons à deux dimensions²⁸. Dans une hétéro-structure GaAs/AlGaAs, la largeur du canal de conduction entre le drain et la source est localement contrôlée en ajustant un potentiel de grille. Les auteurs contrôlent ainsi l'ouverture, un à un, des canaux de transmission. Ils montrent que cela provoque la quantification de la conductance à des valeurs multiples entiers de G_0 .

Il faut attendre 1992,⁶⁷ à l'université de Leiden, pour que des plateaux de conductance soient mis en évidence pour la première fois dans une jonction brisée. Pour fabriquer la constriction métallique, cœur du dispositif, Muller *et al.*⁶⁷ ont utilisé un système de flexion trois points de type MCBJ. La stabilité mécanique offerte par cet appareil leur permet d'enregistrer les premières courbes $G(z)$ dans des contacts de Platine et de Niobium. Les $G(z)$ de Pt et Nb montrent une décroissance de la conductance par plateaux au fur et à mesure que le diamètre de la constriction diminue. Avant la rupture de la constriction (le passage en régime tunnel), la conductance des plateaux est de l'ordre de G_0 . Cette similitude avec la valeur élémentaire (le quantum de conductance) trouvée pour les gaz d'électrons 2D poussent la communauté à débattre de l'observation de l'ouverture de canaux de conductance dans ces jonctions métalliques de section atomique. Le diamètre de la constriction ne pouvant évoluer que par nombres entiers d'atomes, les auteurs allèguent que les sauts de conductance pourraient être simplement interprétés comme un réarrangement atomique de la constriction. Ces deux descriptions ne sont toutefois pas incompatibles.

Cette expérience précède de peu la publication de résultats sur les contacts atomiques par différents groupes utilisant des méthodes variées dont le STM-BJ.^{68,69,70,71} Les données, obtenues sur différents métaux, exhibent toutes une décroissance de la conductance par plateaux avec l'amincissement de la constriction. Plateaux dont la conductance est de l'ordre de grandeur de G_0 . Quoique riches, ces expériences ne permettent pas de trancher. Le caractère discret de la conductance est-t-il dû à une quantification de la conductance telle qu'on a pu l'observer dans un gaz d'électrons 2D, ou est-ce l'expression d'un réarrangement de la structure atomique de la nanoconstriction ? En d'autres termes, il n'est pas encore possible à ce moment de séparer les effets électroniques et structuraux.

La thèse du réarrangement structural est étayée par un certain nombre de publications notables. En joignant des calculs de dynamique moléculaire simulant la structure atomique à des calculs "tight binding" de la structure électronique du contact à chaque étape de l'évolution de la constriction en cours d'étirement, Todorov et Sutton⁷² ont montré que la surface de contact évolue de façon discontinue à travers une série d'instabilités mécaniques qui se reflète dans la décroissance par palier de la conductance. Une autre contribution, qui montre que le passage d'un plateau de conductance au suivant s'accompagne d'un réarrangement atomique de la jonction est l'expérience menée par Rubio *et al.*⁷³. Combinant les propriétés d'un AFM et d'un STM-BJ, ils mesurent simultanément la force et la conductance, révélant ainsi que le saut de conductance est toujours associé à un saut de la force mesurée.

L'importance des résultats apportés par Rubio *et al.*⁷³ n'écarte pas pour autant la description des plateaux en termes de quantification de la conductance dû aux effets électroniques. Les groupes qui travaillent sur les contacts atomiques ont constaté un certains nombres de faits expérimentaux que seul un traitement statistique permet d'aborder. Pour y répondre, Olesen *et al.*⁷⁴, introduisent les premiers histogrammes de conductance. Dans le cas de l'or, qui nous intéresse ici, ces histogrammes affichent 3 pics autour de 1, 2 et $3G_0$. Ces histogrammes sont similaires à celui de la figure I.11 (Chapitre I). La "quantification" des pics de l'histogramme continue de suggérer une interprétation en terme de quantification de la conductance par les effet électroniques, comme cela a été rapporté dans les gaz d'électrons 2D où il n'y a pas de réarrangement atomique. Pour aller dans ce sens (sans que ce soit déterminant) les histogrammes obtenus pour des contacts de potassium, de sodium et de lithium (tous des alcalins) affichent des pics en 1, 3 et $5G_0$. Ces valeurs particulières ont été prévues par J.A.Torres

2 Historique sur les contacts atomiques ponctuels

*et al.*⁷⁵ dans un modèle (sans structure atomique discrète) d'électrons libres dans un gaz en trois dimensions, dans le cas de deux électrodes hyperboloïdes plus ou moins au contact.

C'est en 1998, avec la collaboration fructueuse de différents acteurs du domaine que le débat prend fin. Scheer *et al.*⁷⁶ ont d'abord montré que dans le cas de l'aluminium, qui présente un pic à $1G_0$ dans l'histogramme des conductances, cette valeur totale de $1G_0$ est obtenue par la somme de trois canaux de transmission partiellement ouverts. Quelques mois plus tard J.C Cuevas *et al.*⁷⁷ montrent par le calcul que le nombre de canaux de conduction dans un contact atomique est égal au nombre d'orbitales de valence de cet atome. Pour reprendre l'exemple de l'aluminium, les trois canaux de conduction correspondent aux trois orbitales s- p_x , p_y et p_z . Les calculs de Cuevas *et al.* seront étayés par les expériences systématiques de Scheer *et al.*²⁶ Pour les métaux monovalents (une seule orbitale/atome), chaque atome de la section va contribuer au transport avec un seul canal de transmission. En particulier, pour l'or ce canal est totalement ouvert ($T=1$), tout comme dans un 2DEG. Dans ce cas, le plateau situé à $1G_0$ est l'expression d'un contact dont la section la plus fine n'est que d'un atome. Le plateau à $2G_0$ correspond à une section de deux atomes. Et ainsi de suite.

Finalement, la conductance totale d'un conducteur de taille atomique est donnée par⁷⁸ :

$$G = 2 \frac{e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n$$

avec T_n coefficient de transmission du canal n , et N le nombre total de canaux participant au transport, soit le nombre d'orbitales de valence de l'atome.

Avec la confirmation que le plateau à $1G_0$ correspond à un contact de section monoatomique, Ohnishi *et al.*⁷⁹ obtiennent les premières images en microscopie électronique à transmission d'une nano-jonction brisée d'or; celles-ci sont corrélées avec la mesure simultanée de conductance. Pour une conductance égale à $1G_0$, ils observent, au plus étroit de la jonction, non pas un atome d' Au mais une petite chaîne. Une telle morphologie atomique est soutenue au même moment par les résultats de Yanson *et al.*⁸⁰, et plus tard par Untiedt *et al.*⁸¹. A 4K, l'histogramme des longueurs des longs plateaux de conductance G_0 fait apparaître trois pics. Ces trois pics correspondent à trois élongations particulières de la chaîne de section monoatomique. Ces trois élongations sont espacés de 2.5 Angström⁸⁰ soit une distance compatible avec la séparation interatomique de l' Au. Untiedt *et al.*⁸¹ expliquent la formation des chaînes en ces

2 Historique sur les contacts atomiques ponctuels

termes : La liaison entre deux atomes d'or dans la chaîne est jusqu'à trois fois plus forte que les liaisons de cet atome dans le solide. Une chaîne de section monoatomique peut supporter avant rupture une tension de $1,5\text{nN}^{73}$.

Le lecteur intéressé trouvera dans un article de revue (déjà cité dans le chapitre I) datant de 2003¹⁴ plus de 500 références. Retenons pour la suite que l'étude des plateaux individuels peut nous renseigner sur la physique des phénomènes qui ont lieu dans cette nanojonction^{i 82,83} d'où la nécessité de les identifier clairement.

i Un autre exemple est tiré de Lang *et al.*⁸² Ces auteurs avaient déjà prévu en 1997 la formation de chaîne d'atome pour le Sodium. Ils ont trouvé des oscillations (autour de G_0) de la conductance en fonction de la parité du nombre d'atome dans la chaîne. A la suite de la découverte de chaînes d'atomes pour l'or, Smit *et al.*⁸³ observent une oscillation de quelques pour-cent de la conductance sur les "longs" plateaux à $1G_0$. La longueur d'onde de cette oscillation de l'ordre de la distance inter-atomique suggère une dépendance de la conductance avec la parité du nombre d'atome dans la chaîne.

3 De la courbe $G(z)$ aux plateaux individuels. Méthodologie et algorithme

Dans lequel on expliquera le principe de l'algorithme permettant d'identifier et de stocker les informations relatives à chaque plateau de conductance à partir de la courbe $G(z)$.

Puisque, nous venons de le voir, beaucoup d'informations sur la jonction brisée se trouvent sur les plateaux de conductance, il nous faut concentrer notre attention sur ceux-ci. Les études statistiques à partir des histogrammes sur les plateaux ont laissé des zones d'ombre. Parmi les renseignements manquants, figurent, par exemple, l'occurrence d'un plateau. Par occurrence nous entendons la probabilité d'observer un plateau donné (par exemple celui dont la conductance est proche de G_0) sur une courbe $G(z)$. Cette observation est-elle systématique? Est-ce aussi le cas pour le plateau à $2G_0$?

Ne serait-ce que pour répondre à cette question naturelle, il faut définir un critère d'existence de ces plateaux. Nous allons voir que ce n'est pas aussi immédiat qu'on pourrait le croire et c'est sans doute la raison pour laquelle ce type d'analyse n'a été que très peu abordé au regard du grand nombre de publications sur les contacts atomiques ponctuels.

La premier critère qui vient à l'esprit quand on voit l'allure des $G(z)$ publiées est de définir un plateau par l'ensemble des points situés dans une fenêtre de conductance autour de la valeur statistiquement la plus probable^{84,85} (le pic de l'histogramme). Cette méthode, simple, arbitraire, marche raisonnablement bienⁱ s'il s'agit de dénombrer les plateaux autour de G_0 par exemple. Elle est déjà moins précise quand il s'agit de mesurer la longueur des plateaux. Un de ses défauts à nos yeux est qu'elle dénombre les plateaux autour d'une valeur moyenne *a priori* (ou statistiquement) connue.

ⁱ En ce qui concerne le comptage, nous avons observé très peu de différences entre cette méthode et celle, beaucoup plus élaborée (et plus riche d'enseignements) que nous avons développée et que nous présentons plus bas.

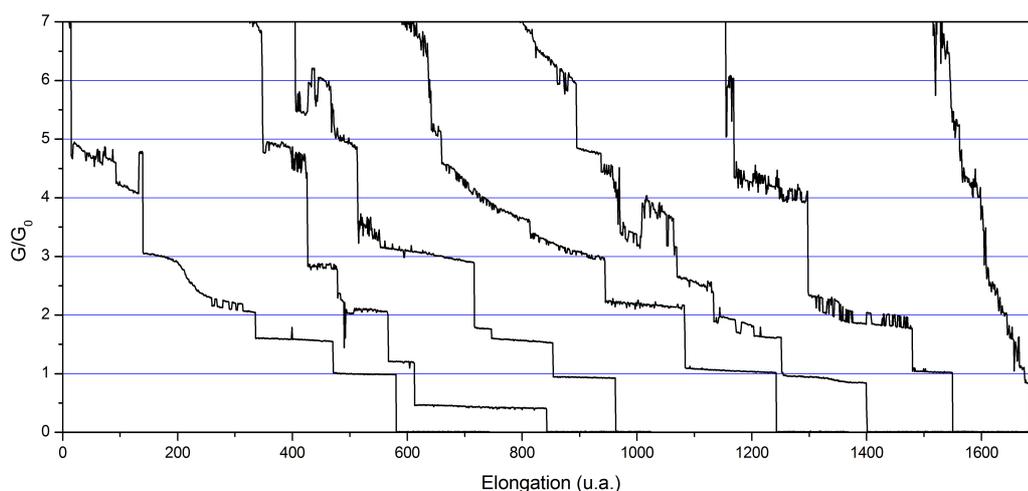


Figure II.1: Quelques $G(z)$ choisies pour illustrer la diversité des situations et non pas choisies pour être statistiquement représentatives. Par exemple sur les deux premières courbes (en partant de la gauche) on observe des plateaux à $\sim 1,5G_0$ et $\sim 0,5G_0$ qui seraient "oubliés" par un algorithme de fenêtrage de, disons $\pm 20\%$, autour de G_0 . En regardant ces courbes, la diversité est bien apparente. On y trouve des "plateaux penchés", des plateaux "bruités", des plateaux avec des bistabilités, des formes plus arrondies, etc... A l'usage (et c'est ce que nous faisons inconsciemment) il est plus naturel de repérer un plateau par les variations brutales de conductance qui l'encadrent. Ce sera la base de notre algorithme.

La figure II.1 illustre la diversité des situations rencontrées. Cette diversité était décelable dans l'histogramme mais sans que les causes en soient encore visibles. Après cette nécessaire, mais réductrice, première analyse statistique, revenir aux courbes $G(z)$ est très éclairant. Outre des plateaux très propres "loin" de G_0^{30} , on y trouve des "plateaux penchés", des plateaux "bruités", des plateaux avec des bistabilités, des formes plus arrondies, etc... A l'usage (et c'est ce que nous faisons inconsciemment) il est plus naturel de repérer un plateau par les variations brutales de conductance qui l'encadrent. Ce sera la base de notre algorithme.

Ce que notre œil repère dans les $G(z)$ ce sont principalement les variations brusques de conductance. Pour les mettre en évidence et en tirer profit numériquement, nous avons donc représenté (figure II.2), non seulement la $G(z)$, mais aussi sa dérivée par rapport à l'éirement (dG/dz). On y constate que les variations brusques de conductance sont numériquement aisément repérables.

3 De la courbe $G(z)$ aux plateaux individuels. Méthodologie et algorithme

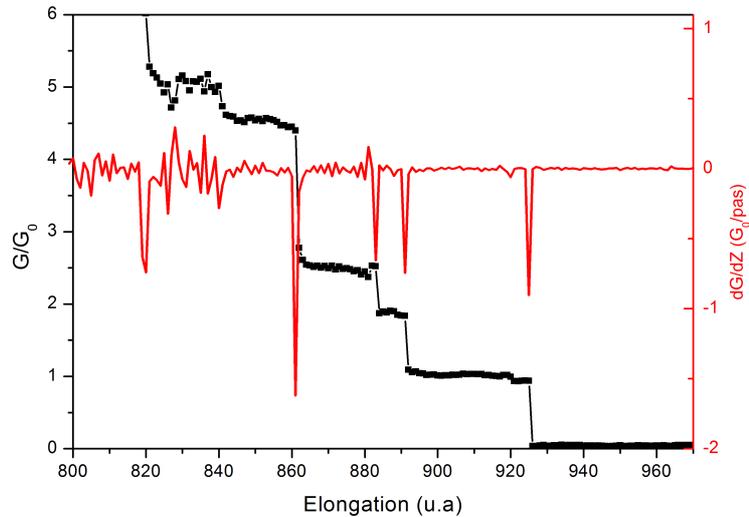


Figure II.2. Sont représentées sur le même graphique la courbe $G(z)$ et sa dérivée. La dérivée exhibe des pics (vers le bas) correspondants aux variations brutales de conductance entre plateaux. Il est fréquent que la conductance varie d'une unité de G_0 plus vite que le pas d'échantillonnage. Dans les unités choisies, la dérivée vaut alors -1 .

La figure II.3 est tirée de mêmes données. Chaque point de la $G(z)$ y est représenté par un petit rond de coordonnées G/G_0 (abscisse) et dG/dz (ordonnée).

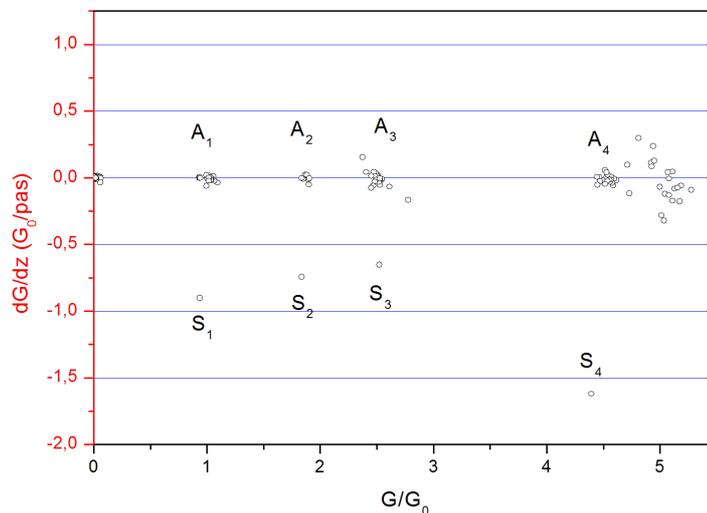


Figure II.3. Représentation dG/dz en fonction de G . Les plateaux apparaissent comme des amas (notés A) de points de dérivée faible. On les retrouve (notés A) autour des conductances G_0 , $2G_0$ et $3G_0$. Le nombre de points de l'amas renseigne sur la longueur du plateau. Dessous (notés S pour saut) apparaissent les points des variations brusques de conductances pour des dérivées proches de -1 (cf. fig II.2).

3 De la courbe $G(z)$ aux plateaux individuels. Méthodologie et algorithme

Dans cette représentation deux points sont susceptibles de se superposer exactement. C'est même ce qui se passe pour un plateau "idéal" : parfaitement plat donc $dG/dz=0$ et corollairement tous les points du plateau ont la même conductance G . Pour ne pas perdre cette information, on peut compter la densité de point autour d'une même conductance et d'une même dérivée. Puis représenter ce comptage par un code en couleur par exemple. Ce que nous venons de décrire est un histogramme mais un "histogramme bidimensionnel".

Cette représentation n'a pas grand intérêt pour une seule courbe mais elle est très fructueuse pour accumuler l'ensemble des courbes. C'est ce que nous illustrons figure II.4.

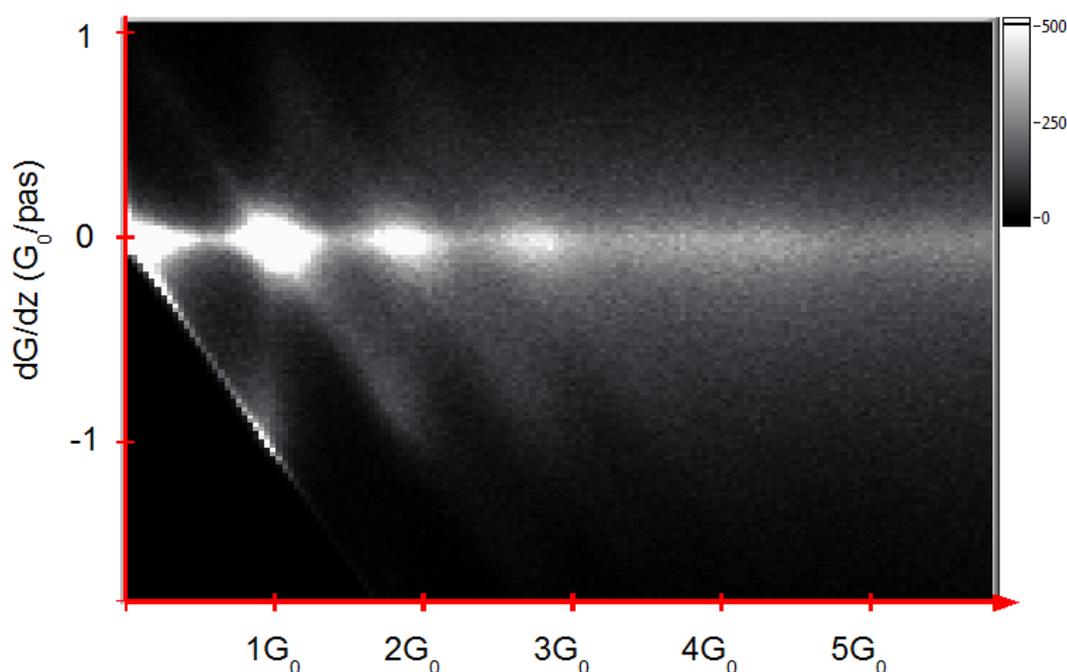


Figure II.4: Histogramme bidimensionnel de la conductance et de ses variations. On retrouve d'abord que la grande majorité des points ont une ordonnée (dérivée) faible (on a des plateaux!). On retrouve ensuite des accumulations de points autour des multiples entiers de G_0 . De gauche à droite, autour de $0.G_0$ (c'est le régime tunnel !), puis de $1.G_0$, $2.G_0$ et $3.G_0$. Au delà cela s'estompe. On retrouve enfin, et ce statistiquement à partir des 46000 $G(z)$ traitées, les sauts de conductance qui nous aident à détecter nos plateaux.

La figure II.4 est décrite dans la légende. Retenons que la détection numérique des plateaux par les sauts de conductance (les points S de la figure II.3 faite à partir d'une seule courbe) reste pertinente pour un très grand nombre (ici 46000) de courbes. Bien qu'on puisse a priori détecter des plateaux à n'importe quelle valeur, dans ce qui suit, nous nous sommes concentrés sur les plateaux autour de $1G_0$ et $2G_0$. Nous verrons que c'est déjà très riche.

Nous avons alors développé un algorithme (le détail est donné en annexe 4) basé sur le

3 De la courbe $G(z)$ aux plateaux individuels. Méthodologie et algorithme

principe donné plus haut. Un plateau est maintenant défini comme une portion de la $G(z)$ comprise entre deux sauts abrupts de conductance. Par abrupt, nous entendons une variation relative de la conductance supérieure à 15%. La figure II.5 illustre la "réduction" d'une courbe $G(z)$ à ses trois premiers plateaux (accolés à l'axe des ordonnées). Ils ne sont ni plats, ni tous à des valeurs entières de G_0 . Sur chacun de ces plateaux, on va pouvoir calculer valeur moyenne, longueur, pente, ou tout autre grandeur que l'on jugerait utile : fluctuations, bistabilités, etc...

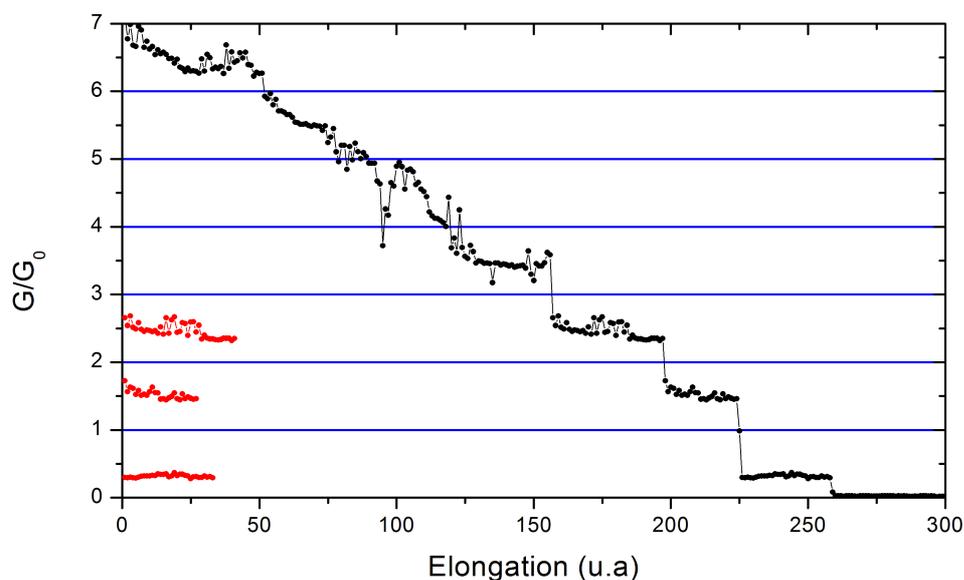


Figure II.5: Résumé de rôle de l'algorithme d'identification des plateaux. Pour chaque courbe $G(z)$ qu'il traite (trait continu), l'algorithme y reconnaît et en extrait les plateaux (séries de points) lorsqu'ils sont séparés par des variations abruptes de conductance.

Grâce à cet outil, nous sommes maintenant en mesure d'aborder des questions plus avancées de statistique. C'est l'objet des sections qui suivent.

4 Les plateaux de conductances sont-ils des évènements statistiquement indépendants ?

Dans lequel nous utilisons l'algorithme développé pour étudier la position et l'occurrence des plateaux. Les résultats (plus de 100000 plateaux) convergent pour montrer une absence de corrélation dans l'apparition des plateaux à $1G_0$ et $2G_0$. La longueur des plateaux est ensuite analysée.

4.1 Occurrence des plateaux à $1G_0$ et $2G_0$

Avec l'algorithme informatique que nous avons décrit ci-dessus nous pouvons déterminer, pour chaque $G(z)$, s'il existe ou non un plateauⁱ. La figure II.6 montre deux histogrammes.

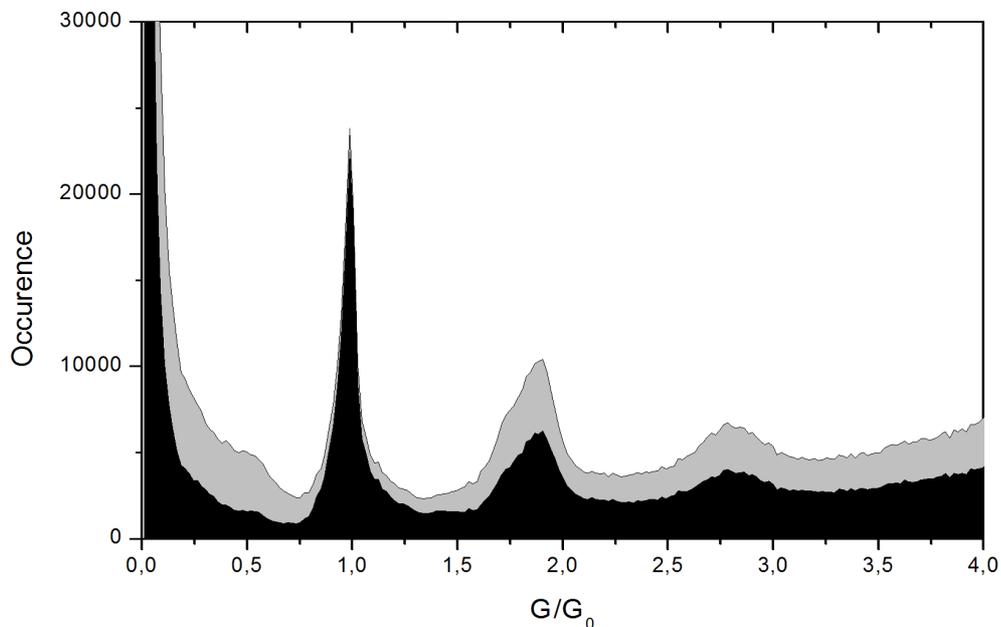


Figure II.6: Les deux histogrammes sont calculés à partir du même jeu de données (~10000 $G(z)$). L'histogramme gris est celui de l'ensemble des courbes. Le noir est celui du sous ensemble des courbes (~60%, cf plus bas) sur lesquelles on observe un plateau de conductance entre $0,5G_0$ et $1,5G_0$. En plus de nous confirmer que notre algorithme est efficace (tous les plateaux à $1G_0$ sont bien détectés), cette figure montre déjà que l'on n'a pas systématiquement le plateau à $2G_0$ lorsque l'on a celui à $1G_0$ (les pics à $2G_0$ sont notablement différents).

En gris est tracé l'histogramme total de toutes les $G(z)$ d'une expérience (celle de la ligne 1 de la table II.1). En noir celui des $G(z)$ possédant un plateau de conductance moyenne compris

i Comme cela est expliqué dans l'annexe 4, le plateau, encadré par deux variations abruptes de conductance, n'est compté que s'il y a au moins trois points de mesures (typiquement une longueur minimale de $0,2\mu\text{m}$ ou un temps vie de $200\mu\text{s}$).

4.1 Occurrence des plateaux à $1G_0$ et $2G_0$

entre $0,5G_0$ et $1,5G_0$ selon les critères que nous avons injectés dans notre algorithme (cf annexe 4). Les pics à $1G_0$ des deux histogrammes se recouvrent exactement. Cette constatation prouve d'abord que notre algorithme n'a pas manqué de plateau autour de $1G_0$. Et ce, malgré la diversité de leurs formes. Cette figure montre également que les pics à $2G_0$ ne se superposent pas. Il existe donc un nombre non négligeable de $G(z)$ qui possèdent un plateau autour de $1G_0$ sans pour autant avoir celui autour de $2G_0$.

De nos données traitées, nous pouvons tirer d'autres informations sur le contact. Par exemple, nous pouvons tracer (figure II.7) l'histogramme *des positions*ⁱ des plateaux. Une courbe présentant un plateau à $1G_0$ contribuera donc pour 1 à cet *histogramme des positions*, et ce, quelle que soit la longueur de ce plateau.

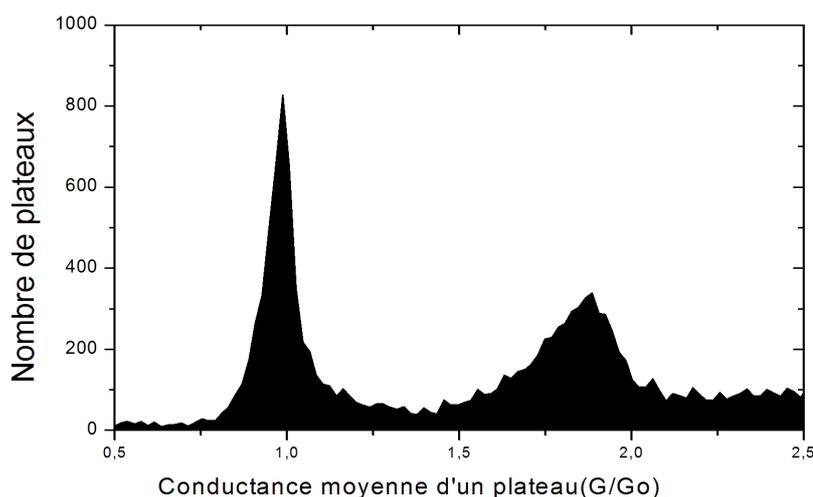


Figure II.7: *Histogramme des positions. Les plateaux à $1G_0$ sont plus nombreux que ceux à $0,9G_0$ par exemple. L'analyse complète montre qu'ils ne sont pas nécessairement plus longs.*

L'analyse montre qu'un plateau à $1,1G_0$ (valeur moyenne) ou $0,9G_0$ n'est pas plus long que celui à $1,0G_0$ mais simplement moins probable.

Revenons à la probabilité d'avoir un plateau autour de $1G_0$. Concernant les données de la figure II.6 nous pouvons préciser que le sous ensemble des $G(z)$ possédant un tel plateau est de 61% de la totalité des courbes. Nous appellerons cette probabilité P_1 . Cela signifie-t-il que nous aurons six chances sur dix d'avoir un plateau en $1G_0$ lorsque l'on tire une constriction jusqu'à sa rupture? Notre expérience nous montre que cette probabilité fluctue. La quatrième colonne

ⁱ Il s'agit de la conductance moyenne des points constituant un plateau.

4 Les plateaux de conductances sont-ils des événements statistiquement indépendants ?

(notée P_1) de la table II.1 (ci-après) en atteste.

ligne	$N_{G(z)}$	P_1	P_2	$P_{1\&2}$	$P_1.P_2$	STM-BJ	Température	Pression	Tension
1	9876	61%	65%	40%	39%	STM-BJ 3	300K	10^{-9} torr	70mV
2	4938	56%	59%	35%	33%	STM-BJ 3	300K	10^{-9} torr	70mV
3	4938	65%	70%	46%	46%	STM-BJ 3	300K	10^{-9} torr	70mV
4	42775	54%	31%	17%	17%	STM-BJ 1	300K	10^{-8} torr	130mV
5	42721	63%	44%	28%	28%	STM-BJ 1	300K	10^{-8} torr	13mV
6	19356	86%	70%	61%	61%	STM-BJ 2	300K	atmosphérique	130mV
7	5723	87%	55%	50%	48%	STM-BJ 3	100K	10^{-9} torr	70mV
8	7318	86%	82%	72%	71%	STM-BJ 3	100K	10^{-9} torr	70mV

Table II.1 : Probabilité d'observer les plateaux de conductance suivant les conditions expérimentales. On observe $P_{1\&2} \sim P_1.P_2$ pour toutes les expériences.

Les fluctuations dépassent nettement l'écart statistique et sont le résultat de corrélations entre $G(z)$ consécutives. Pour étayer cette assertion, considérons les 9876 $G(z)$ de la ligne 1 (table II.1). Cet ensemble a été séparé en deux moitiés (lignes 2 et 3). Pour les 4938 premières $G(z)$ nous observons une valeur de P_1 égale à 56% tandis que pour la moitié suivante nous obtenons 65%. La différence entre ces deux valeurs est très grande : elle correspond à plus de 6 fois l'écart type. En d'autres termes, nous ne pouvons assigner une barre d'erreur en $1/\sqrt{N_{G(z)}}$ à P_1 . C'est pourquoi nous ne discuterons pas ici de la valeur en elle-même de P_1 comme d'autres groupes ont pu le faire⁸⁶ mais plutôt de la *probabilité conditionnelle*ⁱ que nous considérons plus fiable.

Cette *probabilité conditionnelle* ($P_{1\&2}$) d'obtenir le plateau autour de $1G_0$ sachant que le plateau autour de $2G_0$ existe sur la même courbe $G(z)$ révèle une information statistique jusqu'alors ignorée dans l'étude des jonctions brisées. La colonne 4 de la table II.1 contient P_2 : le pourcentage de $G(z)$ ayant un plateau autour de $2G_0$. La colonne 5 affiche $P_{1\&2}$. Enfin, la colonne 6 est le produit des probabilités P_1 par P_2 . Pour toutes les expériences (qu'elles aient été menées à température ambiante, à 100 K, quel que soit le STM utilisé, la vitesse de rupture ou encore la polarisation), la similitude entre $P_{1\&2}$ et $P_1.P_2$ est frappante.

i La *probabilité conditionnelle* est la probabilité d'observer un événement B sachant que l'on a observé un événement A. Par exemple, d'observer sur une même $G(z)$, le plateau à $1G_0$ sachant qu'on a observé celui à $2G_0$.

4.1 Occurrence des plateaux à 1G₀ et 2G₀

On observe : $P_{1\&2} \sim P_1.P_2$. Cela prouve que l'observation du plateau autour de 1G₀ et l'observation du plateau autour de 2G₀ sont des évènements statistiquement indépendants.ⁱ Quand on retire la pointe de la surface jusqu'à briser le contact, il n'y a pas plus de chance d'observer le plateau à 1G₀ que l'on ait observé le plateau à 2G₀ ou pas.

Le mécanisme de rupture de la nanojonction brisée est souvent décrit comme la succession de canaux de conduction se fermant un à un, séquentiellement, jusqu'à parvenir au régime tunnel⁸⁷. Dans ce cas il est légitime de s'attendre à une corrélation entre les occurrences des plateaux successifs. Ce n'est pas ce que nous observons.

4.2 Histogramme des longueurs des plateaux 1G₀ et 2G₀

A la suite de l'extraction individuelle des plateaux, nous pouvons déterminer la longueur de chacun d'entre eux.ⁱⁱ La longueur des plateaux est un outil supplémentaire pour accéder à la compréhension des mécanismes de rupture.

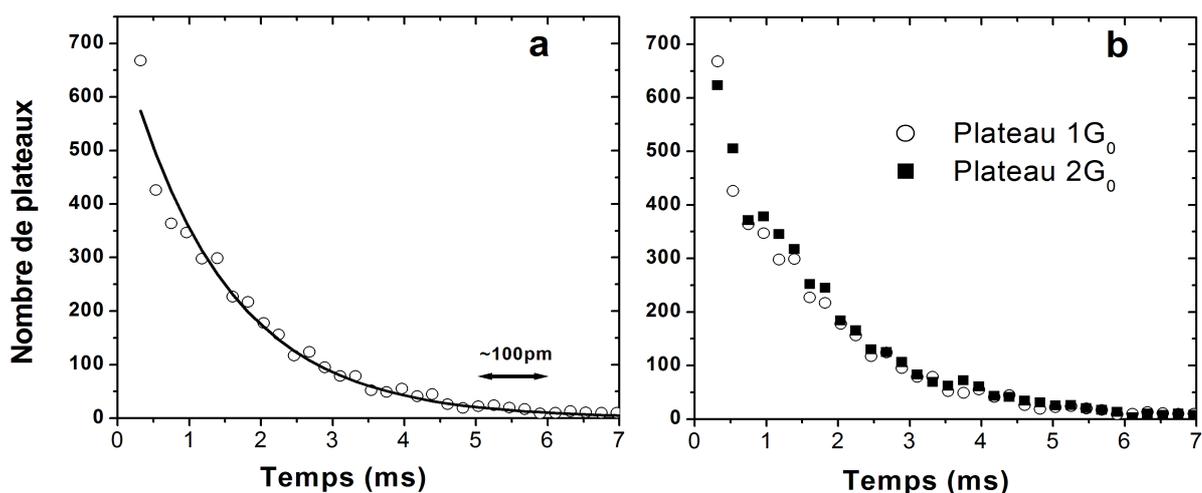


Figure II.8. Histogrammes de longueur du plateau autour de 1G₀ et de 2G₀ (calculés à partir des données de l'expérience de la ligne 1 de la table II.1). A gauche : histogramme du plateau à 1G₀. Une exponentielle décroissante ajuste les données. A droite, superposé à ce premier histogramme (cercles), celui des longueurs du plateau autour de 2G₀. La similitude des formes est frappante. Elle indique la même statistique de rupture. L'échelle horizontale est en ms car c'est la donnée expérimentale. Si on suppose la déformation imposée par la céramique piézoélectrique intégralement répercutée dans le nanofil, la correspondance est de 100pm/ms.

i Nous avons fait ce calcul parce que nous soupçonnions le contraire...

ii Il est important de noter que c'est moins immédiat que l'on pourrait le penser au premier abord. L'histogramme des longueurs dépend de manière critique de l'arbitraire de l'algorithme identifiant les plateaux. D'où la place que nous lui avons faite dans notre manuscrit. Mentionnons que la forme de certains histogrammes publiés nous paraît assez surprenante^{83,69}

4 Les plateaux de conductances sont-ils des événements statistiquement indépendants ?

La figure II.8 représente des histogrammes de longueur de plateaux autour de $1.G_0$ et de $2.G_0$. Ils indiquent que les longs plateaux sont moins probables que les courts. De nombreux histogrammes de longueur affichent une allure décroissante avec l'augmentation de la longueur du plateau^{84,85,88,i}. La figure II.8.b indique, de surcroît, que la statistique de rupture des plateaux autour de $2.G_0$ est la même que celle des plateaux autour de $1.G_0$.

Une exponentielle décroissante ajuste l'histogramme représenté sur la figure II.8.a. Nous proposons un modèle mathématique reproduisant cette décroissance exponentielle des histogrammes. Ce modèle est très simple et a pour premier but d'extraire des paramètres quantitatifs permettant de comparer et caractériser nos histogrammes. Il n'a pas pour ambition de décrire la complexité du mécanisme de rupture.ⁱ

Si nous notons p la probabilité pour que la chaîne se brise pendant l'intervalle de temps dt , l'approximation la plus simple est de considérer p uniquement proportionnel à dt .

Nous pouvons alors écrire :

$$p = dt/\tau$$

Appelons maintenant $P(t)$ la probabilité d'observer un plateau pendant une durée t .

Quelle est la probabilité $P(t+dt)$ que ce plateau perdure au temps $t+dt$?

Si le plateau existe toujours à $t+dt$, ceci signifie qu'il existait au temps t et ne s'est pas brisé (probabilité : $1-p$) au cours de l'intervalle dt suivant, donc :

$$P(t+dt) = P(t).(1-p)$$

Soit

$$P(t+dt) = P(t).(1 - dt/\tau)$$

Ou encore :

$$dP(t)/P(t) = - dt/\tau$$

D'où :

$$P(t) = P_0.exp(- t/\tau)$$

qui correspond bien à l'allure des histogrammes de la figure II.8a. Sur l'exemple de cette figure, on obtient alors $\tau \sim 1,5 \text{ ms}$.

Avec la description de l'amincissement de la constriction rappelé plus haut, le système va évoluer de $2G_0$ vers $1G_0$ lorsque l'un ou l'autre de ces deux canaux de transmission se ferme. Dans ce scénario on doit s'attendre à une statistique de longueur différente pour les plateaux

i Le, ou plutôt les, mécanisme(s) de rupture ne saurai(en)t être appréhendé(s) expérimentalement sans faire varier de nombreux paramètres : vitesse d'étirement, courant, température, etc...

4.2 Histogramme des longueurs des plateaux 1G₀ et 2G₀

autour de 2.G₀. En effet celle-ci devrait être en $P(t)^2$. Soit une dépendance en $\exp(-2t/\tau)$. Or, on constate que τ est le même pour les histogrammes des plateaux autour de 1.G₀ et de 2.G₀.

En fait, que se passe-t-il si l'on essaye de rompre la jonction à une autre vitesse ? Est-ce que les plateaux vont durer le même temps ou est ce que les nanofils vont être étirés de la même longueur ? La figure II.9 permet de répondre à cette question et de montrer que, dans ce domaine de conditions expérimentales, les plateaux ont une longueur caractéristique.

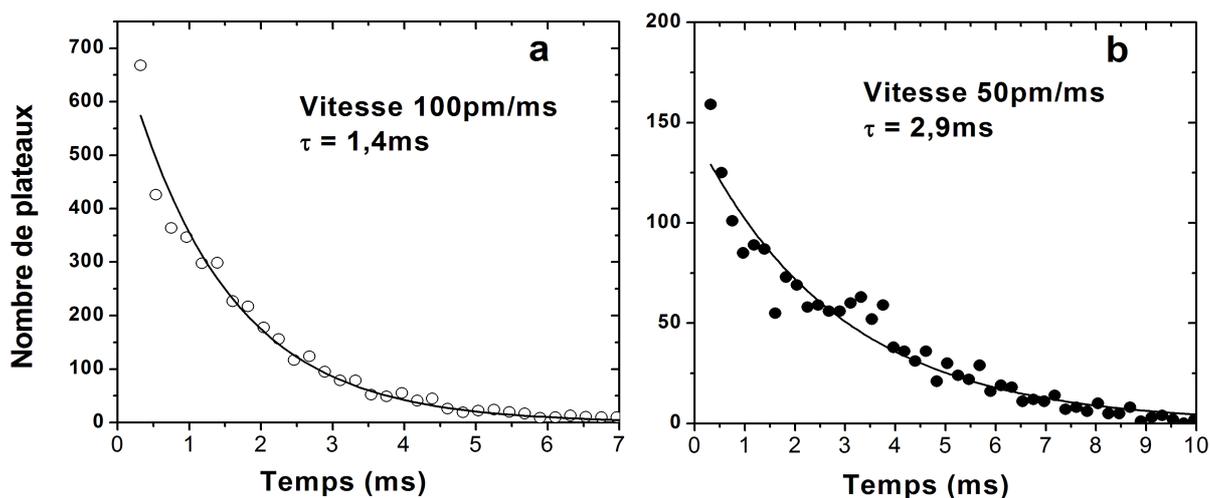


Figure II.9: Histogrammes des temps de vie du plateau 1G₀ pour deux vitesses d'étirement de la constriction (100pm/ms à gauche et 50pm/ms à droite). La constante de temps de l'exponentielle décroissante est doublée lorsque l'on double la vitesse. Le "temps caractéristique τ " est donc en fait une longueur. Ce résultat permet donc notamment d'exclure une rupture du contact induite par des perturbations extérieurs (vibrations, etc...)

Comme nous l'écrivions plus haut, la palette de scénarii de rupture de la jonction est riche. Les résultats dépendent notamment de la vitesse d'étirement. Pour pouvoir rompre la jonction beaucoup plus lentement, il est nécessaire de disposer d'un instrument plus stable qu'un STM à la température ambiante. Une étude⁸⁸ datant de 2008 a mis à profit l'exceptionnelle stabilité mécanique d'une MCBJ pour explorer l'historgramme des longueurs (malheureusement uniquement pour le plateau à 1G₀) pour un large éventail (4 ordres de grandeur) de vitesses d'étirement de la constriction. Nos propres expériences (avec un STM, moins rigide qu'une MCBJ) sont effectuées dans le régime des grandes vitesses d'étirement; régime dans lequel ces auteurs trouvent aussi que la longueur du plateau est indépendante de la vitesse. Dans ce régime, la chaîne atomique se brise à cause de la tension mécanique accumulée.

4.3 Discussion sur l'occurrence et la longueur des plateaux.

Dans le domaine de vitesse d'étirement où nous travaillons (de 20nm/s à 100nm/s) il est admis que une tension mécanique s'accumule dans le nanofil. Cette tension déforme les contacts qui évoluent vers une structure de plus en plus stable. Le fil de section monoatomique se brise si cette tension dépasse le seuil de rupture soit $\sim 1,5\text{nN}$.^{73,81}

Cette description où on évoque un seuil ne semble pas compatible avec l'unique hypothèse faite plus haut (section II.4.2) comme quoi la probabilité de rupture est indépendante de l'élongation donc de la tension. Pourtant le modèle ajuste correctement les données.

Des perturbations aléatoires extérieures qui apporteraient au système assez d'énergie pour briser la jonction provoqueraient le type de décroissance exponentielle observé expérimentalement. Toutefois elles conduiraient à un temps caractéristique et non à une longueur caractéristique. La figure II.9 a permis d'écarter cette hypothèse.

L'histogramme des longueurs reflète en fait un autre paramètre aléatoire : c'est la configuration atomique du contact au tout début du plateau (lire à $t = 0$). Configuration sur laquelle on ne sait pas grand chose. La forme de $P(t)$ traduirait donc la variabilité de ces configurations atomiques de départ et de la rigidité des contacts. Les simulations numériques sont un précieux guide pour l'illustrer. R.Zoubkoff et A.Saül^{51,89} ont effectué des calculs de dynamique moléculaire (modèle des liaisons fortes). Cela permet de "voir" la palette des configurations atomiques de la nanojonction et d'en étudier les mécanismes de rupture. La figure II.10 montre deux configurations atomiques possibles pour une conductance de $2G_0$. Les configurations atomiques des contacts sont similaires à celles publiée par da Silva *et al.*⁹⁰

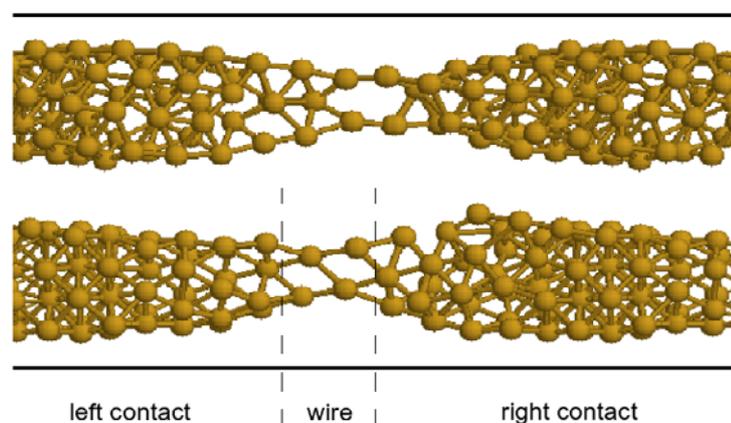


Figure II.10: Deux configurations atomiques possibles pour un contact de conductance $2G_0$, d'après ^{51,89}

4.3 Discussion sur l'occurrence et la longueur des plateaux.

Cette description est-elle compatible avec le fait expérimental que les plateaux aient la même longueur caractéristique pour $1G_0$ et $2G_0$?

Au vu de la figure II.10, briser une chaîne de conductance $2G_0$ pourrait être mécaniquement assez différent de briser une chaîne de conductance $1G_0$. En fait, outre nos résultats sur les histogrammes de longueur des deux plateaux, expérimentalement, un saut dans la courbe de force de $1,5nN$ quand la conductance passe de $2G_0$ à $1G_0$ a été observé⁷³. Le même saut que pour passer de $1G_0$ au régime tunnel. Durée de vie et force de rupture sont donc les mêmes.

La rupture du contact à $2G_0$ doit donc obéir à la même physique que la rupture de la chaîne de section monoatomique. Un des deux canaux (celui connecté aux contacts les moins déformables) va donc être fermé avant l'autre. Comme l'indique la figure II.10 les deux contacts et les canaux de transmission sont toujours asymétriques. On s'attend donc à ce qu'un des deux canaux de conduction se coupe avant l'autre avec la même durée de vie que le plateau à $1G_0$. Ainsi il est normal d'observer les mêmes temps de vie.

Nous avons également observé (cf section II.4.1) une décorrélation entre l'occurrence des deux plateaux. Comment expliquer cela dans le cadre de notre description pour laquelle, lorsque l'on étire un plateau à $2G_0$, on allonge simultanément les deux canaux. Considérons les choses d'un point de vue énergétique. Quand une chaîne se brise, elle a emmagasiné une certaine énergie élastique. Énergie élastique qu'elle va libérer. Estimons-la : la chaîne monoatomique est un ressort qu'on tend. L'énergie associée est $(1/2)k\Delta x^2$ où k est la raideur du ressort et Δx son élongation. Si l'on préfère $k\Delta x$ est la tension de la chaîne (juste avant la rupture). Tension dont on a donné la valeur de $1,5nN$ ⁷³. Cette tension est atteinte pour une élongation de liaison typique Δx de $25pm$ ^{73, 90}. Cela permet d'estimer l'énergie élastique minimale à $150meV$ ⁵¹. Cette énergie libérée permet la redistribution aléatoire des atomes restant dans la nanojonction. Ainsi, quand un des deux canaux de la jonction à $2G_0$ se brise, le système peut aussi bien évoluer vers le contact de section monoatomique $1G_0$, ou vers le régime tunnel. Les occurrences des deux plateaux sont donc décorrélées.

En résumé, en utilisant un algorithme de détection des plateaux basé sur les sauts abrupts de conductance, nous avons d'abord montré que les occurrences, sur une même $G(z)$, des plateaux $1G_0$ et $2G_0$ étaient des événements indépendants. Les histogrammes des longueurs

4 Les plateaux de conductances sont-ils des évènements statistiquement indépendants ?

confirment cette observation. Ces résultats sont expliqués par la libération de l'énergie élastique lorsque un canal se ferme. Il serait intéressant de faire les mêmes mesures avec des vitesses d'éloignement des électrodes beaucoup plus lentes, de l'ordre de 10pm/s. On s'attend en effet à ce que, à ces vitesses, la diffusion permettent la relaxation des contraintes au fur et à mesure de l'élongation. Réaliser une telle expérience exige un appareil possédant une grande stabilité. Notamment avec une dérive thermique bien inférieure au pm/s. Le développement d'un nouvel appareil de mesure (MCBJ), déjà suggéré à la fin du chapitre I trouve ici un intérêt supplémentaire.

5 Pente des plateaux de conductance.

Nous abordons ici un autre aspect de notre étude statistique : la pente des plateaux de conductance. La section 5.1 montre sans ambiguïté, en s'appuyant sur l'histogramme des pentes, l'existence d'une pente négative des plateaux. Ce fait est statistiquement mis en évidence pour la première fois. Les sections suivantes discutent des phénomènes physiques qui pourraient être à l'origine de cette pente.

5.1 Résultats expérimentaux

Pour qu'un plateau de conductance soit plat, il faut que le nombre de canaux et la transmission de chacun de ces canaux n'évoluent pas lorsque l'on étire la jonction. Pourtant, comme on l'a dit (section 4.3), le nanofil se comporte comme un ressort⁷³ et la distance interatomique dans la chaîne augmente. Suivant la géométrie des orbitales mise en jeux, les choses vont être différentes. Cuevas *et al.*⁹¹ ont calculé que des nanofils d'Al, de Pb ou d'Au, qui diffèrent par le type d'orbitales de liaison inter-atomiques, se comportaient différemment sous étirement (voir figure II.11). Ainsi Al et Pb affichent respectivement une pente positive et une pente négative, alors que, pour l'Au, qui n'a qu'une d'orbitale de valence de type 6s, la pente attendue est nulle.

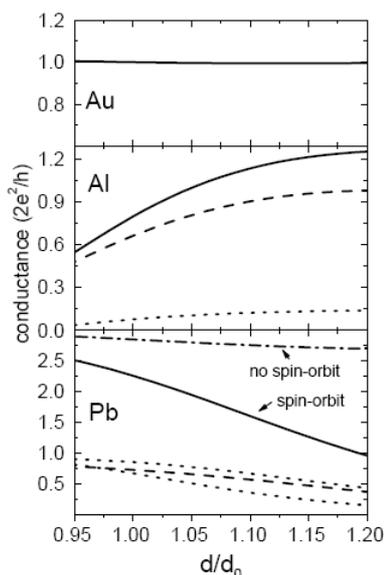
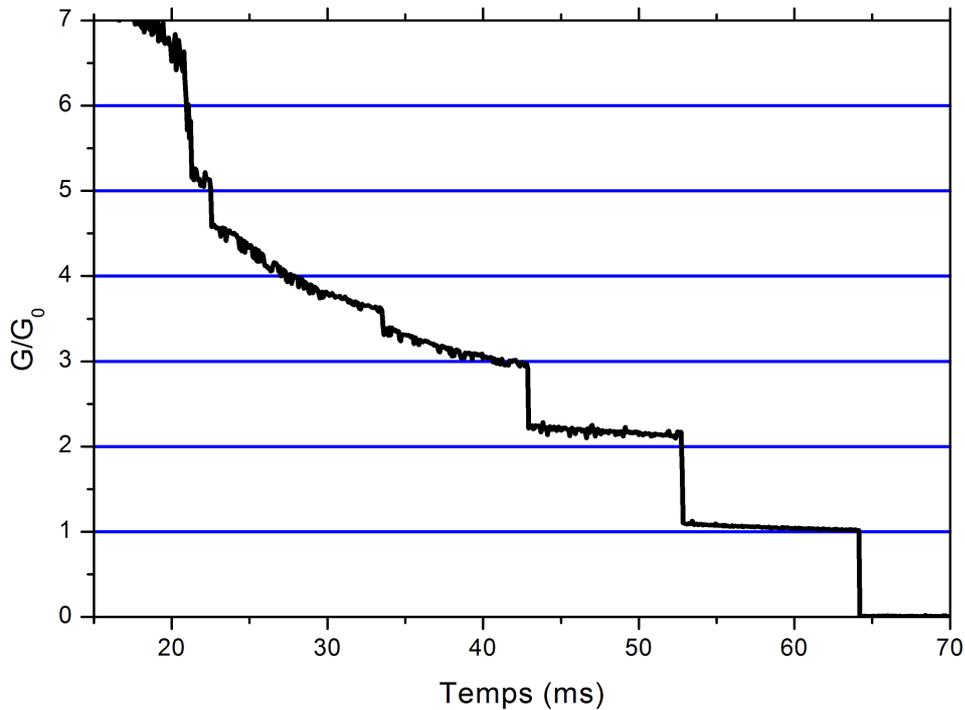


Figure II.11: D'après les calculs de Cuevas *et al.*⁹¹, entre 5% de compression et 20% d'extension des distances interatomiques dans le monofil d'Au, la transmission d'un fil reste remarquablement égale à 1.

5 Pente des plateaux de conductance.

Cependant, la $G(z)$ de la figure II.12 semble indiquer que les plateaux d' Au peuvent être légèrement décroissants. Pour l' Au, qui nous intéresse ici, une pente négative pourrait traduire un écart au comportement balistique parfait. Pour pousser plus loin la discussion, nous pouvons utiliser notre algorithme pour évaluer ce fait statistiquement et quantifier l'éventuelle pente.



Notre algorithme d'extraction des plateaux permet d'ajuster chacun des plateaux par une droite calculée suivant la méthode des moindres carrés. La pente de cette droite, qui représente donc une variation de conductance par rapport à une variation de la distance inter-électrodes est le reflet de l'allure générale du plateau. Il est ainsi possible pour chaque plateau de stocker sa pente. Les histogrammes de la figure II.13 sont des histogrammes des pentes des premiers plateaux (i.e ceux de conductance moyenne proche de G_0 ou $2G_0$).

5.1 Résultats expérimentaux

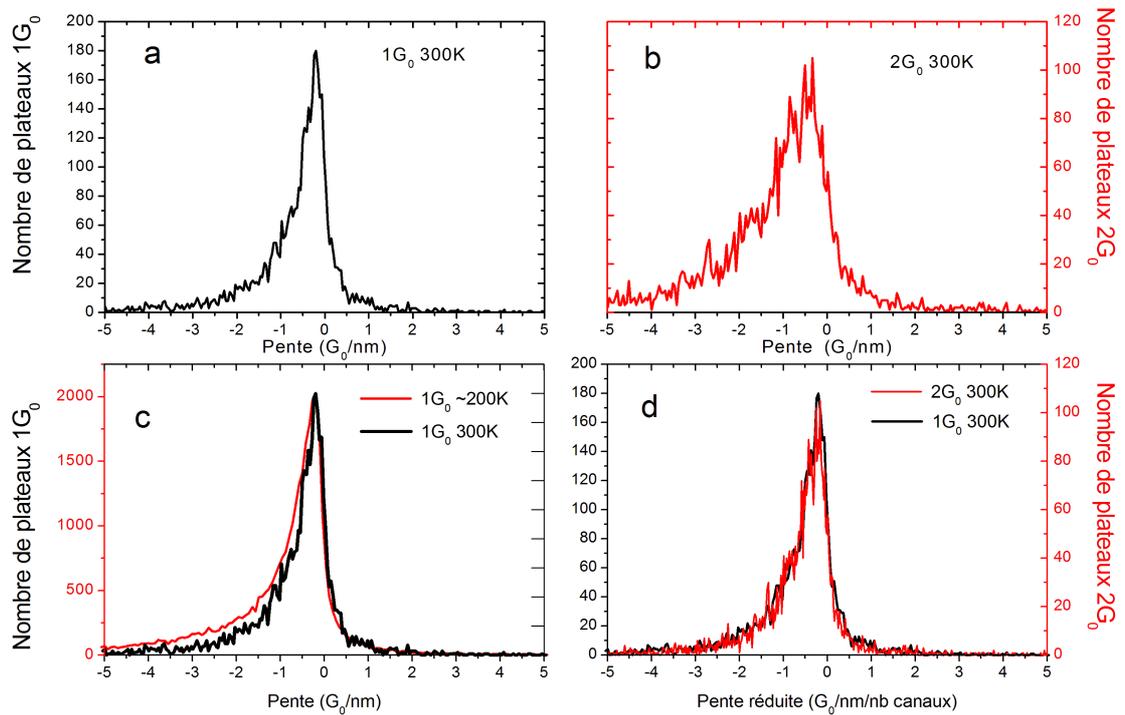


Figure II.13: Quelques histogrammes de pentes. En a (resp. en b) du plateau à $1G_0$ (resp. à $2G_0$) à 300 K. En c du plateau à $1G_0$ à 300 K et pour des températures comprises entre 150 K et 250 K. Enfin en d : pente réduite des plateaux à $1G_0$ (fig. II.12.a) et $2G_0$ (fig. II.12.b). Partout, le pic est décalé à gauche du zéro (plateau plat) et dissymétrique (il y a plus de pentes négatives que positives). L'ordre de grandeur des pentes est de quelques dixièmes de G_0 par nm. La figure II.12.c montre que la température n'est pas un paramètre déterminant de la pente. La figure II.12.d suggère, elle, que la pente des plateaux à $2G_0$ est statistiquement double de celle des plateaux à $1G_0$.

La figure II.13 est une représentation inédite de l'ensemble des pentes. Considérons la figure II.13.a qui concerne le plateau à $1G_0$ mesuré à température ambiante. Elle exhibe un seul pic, dissymétrique, dont le maximum d'amplitude est à une valeur de pente de l'ordre de $-0,2 G_0/\text{nm}$. Sur cet exemple, plus de 8 plateaux sur 10 ont une pente négative. Nous avons ici la confirmation que la pente négative des plateaux observés sur la $G(z)$ de la figure II.12 n'est pas anecdotique.

Notons que pour cette série d'expériences, la longueur moyenne des plateaux $1G_0$ est de $1,84 \text{ \AA}$ et la pente moyenne de $-0,8 G_0/\text{nm}$. Produit qu'il est intéressant de comparer à la largeur du pic de l'histogramme des conductances des mêmes données (figure II.6). On peut noter que la pente des plateaux est l'un des principaux facteurs de la largeur du pic de l'histogramme de conductance.

5 Pente des plateaux de conductance.

Le pic autour de $2G_0$ est, on l'a vu, plus large. La pente des plateaux autour de $2G_0$ est, elle aussi plus importante (figure II.13.b). On retrouve la même allure dissymétrique, avec un maximum d'amplitude à $-0,4G_0/\text{nm}$. Le pic, plus large, traduit des pentes plus fortes.

Pour mieux comparer les pentes des pics à $1G_0$ et à $2G_0$, nous avons tracé l'histogramme des pentes réduites (figure II.13.d). L'axe horizontal est simplement divisé par 2 pour le plateau à $2G_0$. La similitude des histogrammes des pentes réduites est frappante. Les explications proposées devront en tenir compte.

Avant d'en venir à ces explications, mentionnons que la température (même si une large plage n'a encore pu être explorée) ne semble pas influencer fortement la pente. La figure II.13.c où sont superposés les histogrammes de pente des plateaux à $1G_0$ en atteste.ⁱ

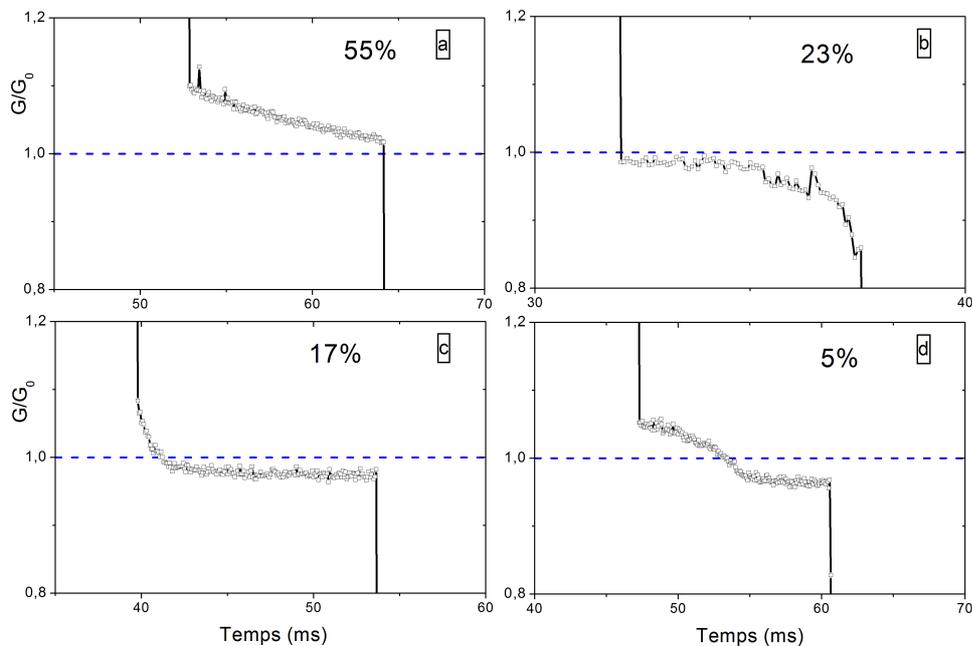


Figure II.14 : Quelques allures de plateaux. Les plus probables sont effectivement des droites (a), mais d'autres formes sont observées. Par exemple, certaines suggérant une décroissance exponentielle (c). Plus rare, le cas d (dont le cas b peut être vu comme la première partie) sera repris dans la section II.6. Ces observations nous serviront de guide dans la suite. Les pourcentages ne sont qu'indicatif car estimés sur une population faible (~100 plateaux).

Pour nous guider, sans entrer dans une statistique approfondie, il peut être utile de visualiser quelques formes typiques de plateaux (figure II.14). Les plus probables sont

ⁱ Contrairement à la figure II.12.d, pour lesquelles les données (les plateaux à $1G_0$ et $2G_0$) ont évidemment été acquises strictement dans les mêmes conditions expérimentales puisque issues des mêmes $G(z)$, comparer des données à des températures différentes est plus délicat. La dynamique évolue. La sensibilité du piézo est différente. La pointe n'est pas la même.

5.1 Résultats expérimentaux

effectivement des droites (figure II.14a), mais d'autres formes sont observées. Par exemple, certaines suggèrent des décroissances exponentielles (figure II.14 c). Ces observations nous serviront de guide dans la suite.

5.2 Discussion

Maintenant qu'il est établi que les plateaux sont légèrement décroissants, on peut discuter des origines potentielles de cette dépendance de la conductance avec l'étirement.

Les calculs de 1998 de Cuevas *et al.*⁹¹ cités plus haut et qui montraient l'indépendance de la conductance d'un fil d'Or avec l'élongation visaient surtout à expliquer les différences avec des fils d'Al ou de Pb pour lesquels les plateaux ne sont pas (du tout) plats. On ne peut exclure que des calculs plus raffinés de la conductance dans une chaîne d'Or sous tension puisse mettre en évidence la diminution de la conductance avec l'allongement de la distance interatomique. Nous ne nous engagerons pas sur cette voie.ⁱ

Des interférences quantiques^{92,93} pourraient également rendre compte de plateaux non plats. Nous n'explorerons pas cette voie car, *a priori*, on peut tout autant s'attendre à des interférences de plus en plus constructives (pente positive) ou de plus en plus destructives (pente négative) lorsque l'on allonge le fil. Ce n'est pas ce qu'indiquent nos histogrammes de pentes qui attestent d'une pente négative.

A l'image de ce qui se passe pour un GasFET, la conductance pourrait être affectée par l'environnement.⁹⁴ Même à ces petites tailles, la nanojonction présente une surface extérieure qui augmente avec l'élongation. La quantité d'impuretés est donc susceptible d'augmenter, conduisant à une pente négative. Ces effets de proximité sont difficiles à quantifier expérimentalement. L'étude des pentes en fonction de l'environnement (liquides, air, vide,...)ⁱⁱ serait sans doute instructive sur ce mécanisme potentiel qu'il serait donc prématuré de discuter plus avant sans ces informations.

Ci-dessous, nous discutons deux origines potentielles de cette dépendance de la conductance avec l'étirement. A savoir d'abord la manifestation d'effets inélastiques (tout le courant n'est pas balistique s'il y a, par exemple, des interactions électron-phonons), puis la considération d'un canal parallèle, balistique lui aussi, mais dont la transmission décroît avec l'élongation : l'effet tunnel.

-
- i Puisque, nous l'avons vu, la tension accumulée dans le fil dépend de la vitesse d'étirement, sur le plan expérimental, la statistique des pentes en fonction de la vitesse (sur une large plage) serait une contribution utile.
 - ii Une couche d'eau, par exemple, pourrait bien être systématiquement présente sur le pourtour de la nanojonction même "en vide" ou "à l'air". De telles études seront donc préférentiellement menées dans des liquides.

5.2.1 Interactions électron-phonon

En refroidissant à très basse température (2 K) des nanojonctions d'Au, Agrait *et al.*^{32,33} ont pu "geler" les mouvements des atomes et supprimer l'excitation thermique des phonons. La spectroscopie I-V de la jonction permet alors de mettre en évidence l'excitation de ces phonons par les électrons ayant une énergie suffisante ($\sim 12\text{meV}$). La figure II.15 montre la conductance du plateau monomodal en fonction de la polarisation.

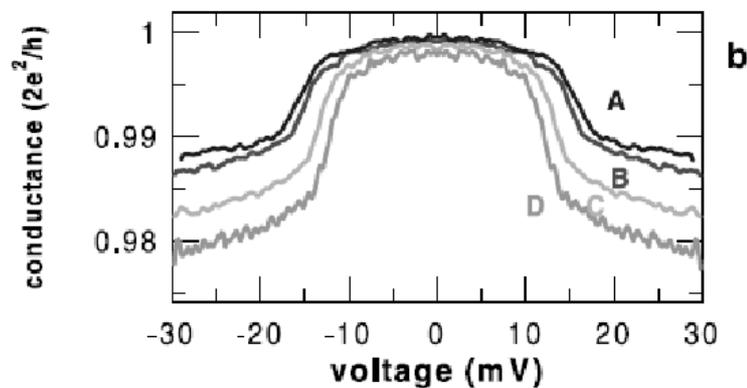


Figure II.15 : La conductance du plateau mono-modal autour de G_0 , perd quelques pour cents lorsque la polarisation atteint le seuil (ici $\sim 12\text{meV}$) permettant d'exciter un mode de phonons. D'après³³.

La chute de conductance du fil au dessus de ces 12meV traduit alors sans ambiguïté qu'une partie des électrons subit des interactions avec les phonons. Ces électrons sont alors rétrodiffusés inélastiquement.

A basse température (phonons non thermiquement excités), sous une polarisation de 10mV (phonons non excités par les électrons), 100% des électrons ont un comportement balistique. A basse température mais sous une polarisation de 20mV , la grande majorité des électrons a un comportement balistique mais une petite partie (typiquement le %) ne peut contribuer au courant parce que rétrodiffusés. Plus la nanoconstriction sera longue, plus la probabilité d'interagir avec les phonons va augmenter. Bien que minoritaire la proportion d'électrons inélastiques (ici rétrodiffusés) va donc aussi augmenter se traduisant par une diminution de la conductance avec l'élongation.ⁱ

ⁱ Remarquons que d'autres processus inélastiques (comme les interactions électron-électron) dont la probabilité augmenterait avec la longueur du fil pourraient, eux-aussi, donner lieu à une pente de plateau négative.

5.2 Discussion

Notons P la probabilité d'interaction électron-phonon ($P \ll 1$). $(1-P)$ est la probabilité d'avoir un électron balistique. L'ensemble de ces électrons va contribuer à la conductance à hauteur de :

$$G_{\text{balistique}} = (1-P).G_0$$

Comme les électrons ayant subi une interaction électron-phonon sont rétrodiffusés, ils ne contribuent pas au courant; ainsi :

$$G = (1-P).G_0$$

P s'exprime comme : $P = 1 - \exp(-L/L_{e-ph})$ où L_{e-ph} est la longueur caractéristique des interactions électron-phonon. Au premier ordre (effets inélastiques très minoritaires ou, plus mathématiquement, $L \ll L_{e-ph}$), $P \sim L/L_{e-ph}$. On s'attend alors à une décroissance linéaire de G avec l'élongation. Ainsi :

$$G \sim (1 - L/L_{e-ph}).G_0$$

Et donc dans les unités utilisées dans la section II.5.1 :

$$dG/dL = -G_0/L_{e-ph}$$

Quantifions maintenant cette pente. Nous pouvons nous reporter plus haut à l'histogramme des pentes (voir figure II.13.a). Un ordre de grandeur de la pente dG/dL est de $0,2 G_0/\text{nm}$. Ainsi, on peut estimer le libre parcours moyen $L_{e-ph} = 1.[G_0]/0,2[G_0/\text{nm}]$ soit 5nm.

Cette valeur est tout à fait consistante avec d'autres valeurs expérimentales de la littérature obtenues en utilisant des électrons de très basse énergie.^{92,95,96}

Notons que cette explication est compatible avec le fait que les pentes des plateaux à $2G_0$ sont doubles de celles des plateaux à $1G_0$ (figure II.13.d). Si l'on accepte que la conductance est totalement définie par la morphologie (les positions atomiques et leurs fluctuations), cela veut dire que l'évolution de la morphologie lors de l'étirement est la même pour les plateaux à $2G_0$ que pour les plateaux à $1G_0$. On retrouve une idée évoquée plus haut : L'évolution du contact à $2G_0$ semble donc obéir à la même physique que l'évolution du contact de la chaîne de section monoatomique.

La discussion de l'influence de la température est plus délicate. A l'ordre zéro, on pourrait écrire que, pour un processus d'interaction électron-phonons autour de la température ambiante,

Qualitativement, la discussion serait la même. Nous nous limiterons donc, dans cette section, aux interactions électron-phonon.

plus le système est froid, plus la pente sera faible. Ce n'est pas ce que montre la figure II.13.c.ⁱ Mais il faut aussi noter qu' Agraït *et al.*³² ont montré que l'interaction électron-phonon est très dépendante de la tension mécanique dans la chaîne. Cette contribution domine sans doute celle de la température.

5.2.2 Courant tunnel parallèle

Nous venons d'évoquer l'influence qu'aurait, sur la conductance, un processus inélastique dont la probabilité augmente avec l'élongation. Nous considérons ici un canal parallèle, balistique, mais dont la transmission décroît avec l'élongation : l'effet tunnel.

Supposons donc l'existence d'une jonction tunnel en parallèle de la jonction formée par le fil monoatomique dans lequel on considère le courant strictement indépendant de l'élongation. La conductance totale du plateau autour de $1G_0$ se décompose alors en la somme d'une conductance balistique, constante, et d'une conductance tunnel $G_{tunnel} \sim G_a \cdot \exp(-2.K.z)$, où le préfacteur G_a est constant, où K de l'ordre de 1 \AA^{-1} , et où z est la distance inter-électrodes. Notons que cette dépendance serait effectivement indépendante de la température et donc compatible avec les résultats expérimentaux (figure II.13.c).

L'élongation aurait pour conséquence la diminution exponentielle de la contribution tunnel à la conductance totale. Nos observations montrent (Figure II.14) que, majoritairement, une droite décroissante ajuste raisonnablement bien la forme des plateaux. Auquel cas, il faut admettre que sur une distance typique d'élongation (1 à 2 \AA) l'exponentielle varie peu. Ce qui veut dire que $K \ll 1 \text{ \AA}^{-1}$. Une linéarisation conduit immédiatement à :

$$dG/dz = -2.K.G_a.$$

Les ordres de grandeur donnés plus haut (section II.5.1) permettent alors d'estimer :

$K.G_a$ à $10^{-2}G_0[\text{ \AA}^{-1}]$ avec, rappelons-le, $K \ll 1 \text{ \AA}^{-1}$.

Si ces chiffres sont compatibles avec nos pentes du plateau à G_0 , elles mènent à une valeur du travail de sortie extrêmement faible et peu probable (le travail de sortie de l'Au est généralement estimé à $\sim 5\text{eV}$). En outre, rien dans ce mécanisme n'expliquerait que les pentes à $2G_0$ soient doubles des pentes à $1G_0$. L'hypothèse d'un courant tunnel parallèle ne semble donc

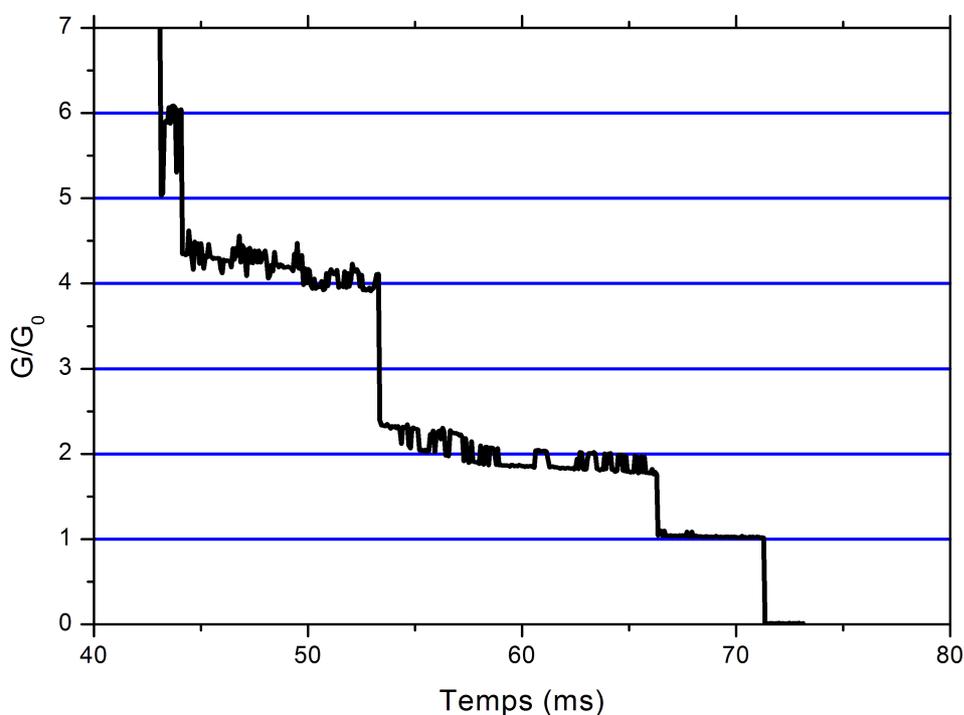
ⁱ Sont cumulées dans l'histogramme des pentes "à basse température" des données acquises toutes en dessous de la température ambiante (dans une large plage entre 150 K et 250 K). Si la température régissait la pente du plateau, la tendance devrait être, à basse température, à la diminution de la largeur du pic de l'histogramme (II.13.c).

5.2 Discussion

pas convenir pour expliquer les pentes des plateaux.

5.2.3 Conductance dynamique

Dans les sections qui précèdent, nous n'avons considéré que des aspects *statiques*. Par là, nous voulons dire que nous avons négligé les mouvements atomiques pendant la mesure d'une valeur de la conductance (typiquement un échantillonnage toutes les $\sim 70\mu\text{s}$). Or nous avons observé (figure II.1) des *bistabilités* sur certains plateaux. La figure II.16 reproduit l'une des courbes de la figure II.1.



traduit par une bistabilité de conductance) a simplement lieu avec des constantes de temps compatibles avec l'observation (un plateau "dure" quelques ms).

Si la barrière de potentiel (E_b) entre les deux positions atomiques métastables est plus basse ou si la température est plus haute, la fréquence de saut qui varie en $\exp(-E_b/kT)$, va augmenter. Elle peut alors sortir de la bande passante de notre acquisition et ne nous laisser mesurer que la valeur moyenne ou *dynamique* de la conductance.

Si cette valeur dynamique diminue lentement avec l'élongation, on aura l'illusion d'une pente. Nous pensons que ce cas de figure est statistiquement représentatif. Malheureusement, la diversité des configurations observées nous interdit (pour l'instant) de le traiter statistiquement.

5 Pente des plateaux de conductance.

Compte-tenu de leur intérêt, nous consacrons la section II.6 à discuter, par l'exemple, de quelques unes de ces bistabilités et de leurs liens avec la mécanique des nanojonctions.

6 Bistabilités de conductance

Certaines des traces $G(z)$ enregistrées présentent des phénomènes de bistabilité autour du plateau de conductance. Nous venons d'en voir un exemple avec la figure II.16. Ces bistabilités traduisent un mouvement atomique. Des mouvements atomiques, il y en a simultanément une multitude dans notre système. Mais seuls ceux à proximité immédiate de la nanojonction influencent la conductance. La nanojonction agit ici comme un filtre spatial. Ces bistabilités sont donc une très belle opportunité d'obtenir des informations, qualitativesⁱ, sur ces mouvements. A l'ambiante, ces bistabilités, processus thermiquement activé, sont rarissimes (parce que trop rapides). A 4 K, elles existent^{97,98} mais ne sont pas fréquentes non plus (car trop lentes). Les expériences présentées dans la suite pour discuter ces mécanismes ont été obtenues à 100 K.

Nous montrerons également qu'une bistabilité trop rapide pour être directement mise en évidence peut conduire à la mesure d'une valeur de conductance moyenne intermédiaire entre deux multiples entiers de G_0 . Cette conductance moyenne traduisant l'équilibre entre les deux états. Nous verrons que cet équilibre est déplacé en augmentant la tension dans la chaîne et appuierons cette proposition par un modèle analytique qui reprendra ce que nous avons déjà appris sur la mécanique de rupture des chaînesⁱⁱ.

Enfin, nous évoquerons les possibilités de chauffage local de la nanojonction qui devront être compris (voire maîtrisés) avant toute détermination quantitative des hauteurs de barrière en jeu.

6.1 Transitions bistables entre deux plateaux de conductance

Les bistabilités de conductance ne sont pas nécessairement d'amplitude faible devant G_0 . On observe également des bistabilités d'amplitude G_0 entre deux plateaux de conductance. Pour observer ce phénomène sur des temps plus longs que le temps typiqueⁱⁱⁱ des plateaux sous étirement, nous avons développé un programme informatique. Ce programme fige le système (en l'occurrence, la tension appliquée au piezo z) lorsque que l'on approche d'une valeur de conductance donnée. Du fait de l'inertie et des imperfections inévitables, le système évolue tout de même, mais très lentement (à des vitesses estimées 100 fois moindres). La figure II.17 est un

i Des informations quantitatives ne sont pas impossibles à obtenir mais nécessitent une statistique plus importante

ii Une bistabilité entre $2G_0$ et $1G_0$ peut effectivement être vue comme la rupture réversible et répétée d'un des deux canaux.

iii De une à deux millisecondes. cf. section II.4.2

tel exemple. Le système "hésite" entre le plateau haut et le plateau bas pendant une vingtaine de secondes.

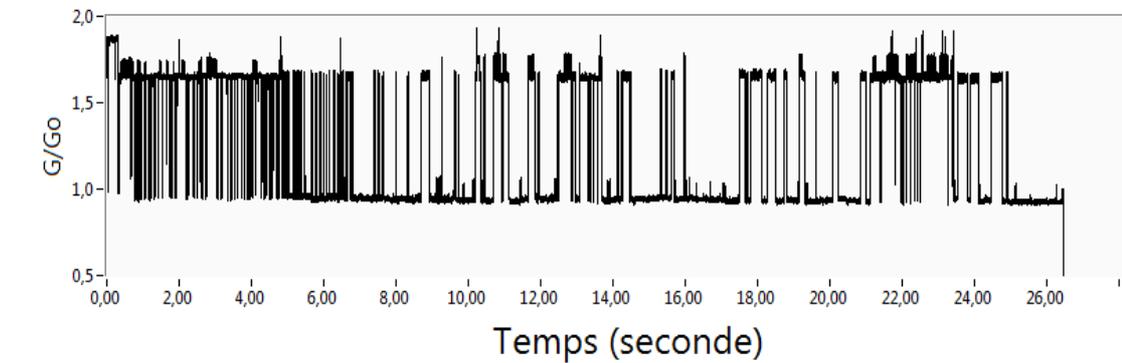


Figure II.17 Le système "hésite" entre le plateau haut et le plateau bas pendant une vingtaine de secondes.

Pour modéliser cette bistabilité, classiquement, nous utiliserons une description par un potentiel à double puits tel que celui montré sur la figure II.18 avec les notations qui y sont portées.

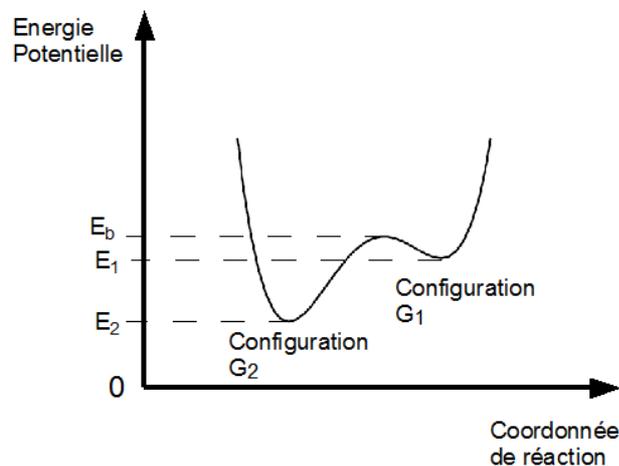


Figure II.18. Double puits de potentiel. Le minimum d'énergie de chacun des puits E_1 et E_2 représente l'énergie à l'équilibre de chacune des configurations que peut adopter le système. Le passage d'une configuration à l'autre se fait par le franchissement de la barrière intermédiaire par activation thermique. Dans ce cas de figure le système sera plus souvent dans l'état G_2 que dans l'état G_1 .

Le système oscille entre deux configurations. Son temps de vie dans la configuration G_1 dépend de la barrière qu'il doit franchir pour s'en échapper ($E_b - E_1$), de la température θ et, bien

6.1 Transitions bistables entre deux plateaux de conductance

sur, du nombre de tentatives qu'il fait pour s'en échapper (qui est relié à la fréquence de vibration des phonons $\nu_{0l} = 1/\tau_{0l}$). Ainsi, ce temps de vie est donné par une loi d'Arrhenius :

$$\tau_1 = \tau_{01} \cdot \exp\left(\frac{E_b - E_1}{k_B \cdot \theta}\right) \quad (1)$$

Dans un cristal macroscopique d' Au, cette fréquence ν_{0l} est calculée⁹⁹ à $4,7 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$. Dans une chaîne linéaire, Burki *et al.*¹⁰⁰ ou encore Todorov *et al.*¹⁰¹ ont évalué cette fréquence en utilisant la fréquence d'Einstein. Il y a moins de premiers voisins, les liaisons sont un peu plus "raides". Ces auteurs obtiennent le même ordre de grandeur soit $\nu_{0l} \sim 7 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$.

Si nous imposons la température ($\theta = 100 \text{ K}$), la mesure de τ_1 peut conduire à une estimation de $E_b - E_1$. La moyenne des τ_1 , $\langle \tau_1 \rangle$ vaut 62 ms. Immédiatement cela nous conduit à $E_b - E_1 \sim 230 \text{ meV}$. C'est également l'ordre de grandeur de $E_b - E_2$ puisque $\langle \tau_1 \rangle / \langle \tau_2 \rangle \sim 1$ dans notre exemple.

L'énergie pour briser une chaîne atomique peut être estimée (de l'ordre de l'eV) à partir de l'énergie de cohésion ($E_c = 3.81 \text{ eV}$) et du nombre de premiers voisins (12 dans un cubique à faces centrées, de 2 à 4 dans une chaîne linéaire). Todorov *et al.* estiment par un modèle de liaisons fortes cette énergie d'activation à $\sim 0,8 \text{ eV}$ ¹⁰¹. Cette valeur correspond à une chaîne n'ayant emmagasiné aucune tension mécanique. A très faible vitesse d'étirement ($\sim \text{pm/s}$) soit, pratiquement, avec aucune tension dans la chaîne, les expériences récentes de Tsutsui *et al.*⁸⁸ mènent effectivement à une énergie d'activation proche de $0,8 \text{ eV}$. Ces mêmes expériences, ainsi que celles de Huang *et al.*¹⁰², montrent que, lorsque la vitesse d'étirement de la nanojonction augmente, le temps de vie diminue, donc que l'énergie effective de barrière diminue. Cela est corroboré par les expériences numériques de Vélez *et al.*¹⁰³ L'énergie, pour toutes les étapes du chemin réactionnel (soit le profil de la barrière) a été calculée par DFT, et ce, pour des systèmes initialement sous tension (plus ou moins forte). L'énergie d'activation varie entre $0,8 \text{ eV}$ (aucune tension mécanique) et $\sim 0,22 \text{ eV}$ (forte tension mécanique).

Nos mesures sont effectuées à 100 K sur des bistabilités. Nous pouvons les considérer comme des ruptures réversibles. Elles conduisent à une énergie effective de barrière de 230 meV . Pour lui donner une valeur statistiquement représentative il faudrait beaucoup plus de données. Cependant il est intéressant d'amorcer la discussion. L'énergie de barrière que nous trouvons correspond à celle d'une chaîne sous tension. Nos mesures sont nominalement effectuées "sans

vitesse" puisque le mouvement du piézo a été stoppé alors qu'il se déplaçait dans le régime "haute vitesse". L'état de tension initial nous est inconnu. Néanmoins il n'est pas interdit de penser que le fil est initialement sous forte tension mécanique.

Même lorsque nous observons des bistabilités sur les courbes de retrait $G(z)$, la tendance est tout de même d'observer une diminution de la conductance moyenne. Dans le cadre, et avec le vocabulaire du modèle de double puits de la figure II.18, cela signifie que progressivement, la configuration énergétiquement la plus stable évolue de G_2 à G_1 . Nous pensons que la tension qui s'ajoute au système lorsque l'on tire un peu plus dessus est le principal moteur de cette modification d'équilibre. Cette discussion est l'objet de la section qui suit.

6.2 Cinétique de rupture d'une liaison Au-Au soumise à une force extérieure

6.2.1 Transitions continues

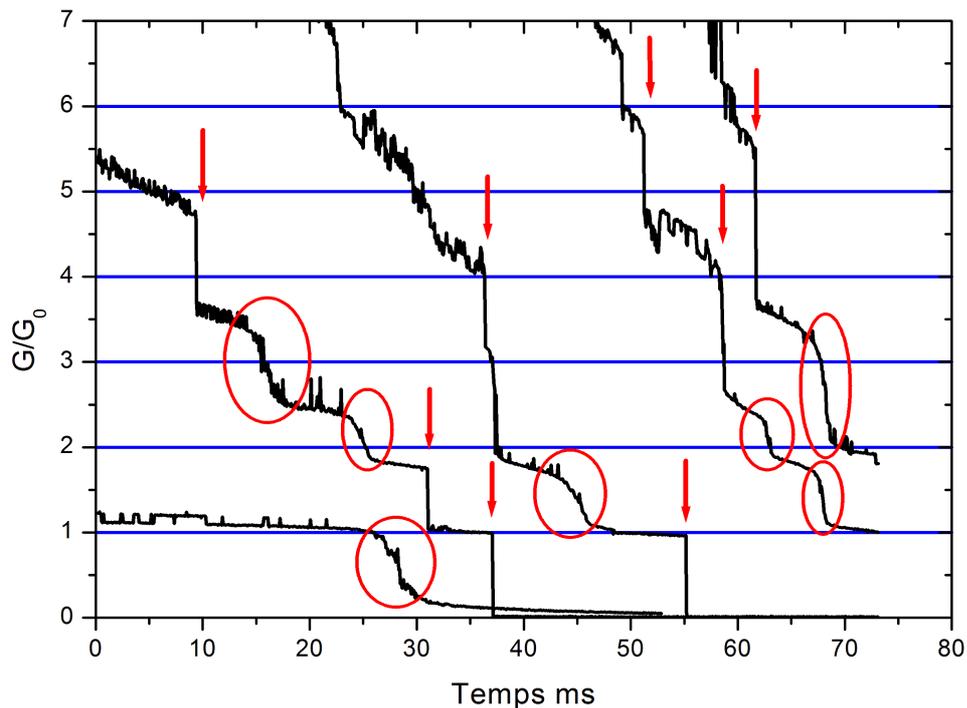


Figure II.19 : Transitions continues (ellipses) et abruptes (flèches) entre plateaux. Température 100 K. Tension pointe surface : 70mV.

Certaines des courbes $G(z)$ présentent des transitions entre plateaux que nous qualifions de continues pour les opposer aux transitions abruptes, très majoritaires. La figure II.19, en

6.2 Cinétique de rupture d'une liaison Au-Au soumise à une force extérieure

représente quelques unes. Les transitions continues sont encerclées tandis que les transitions abruptes sont marquées d'une flèche.

Ces quelques exemples choisis sont des événements assez rares mais n'en constituent pas moins une occasion d'obtenir des informations sur la dynamique de rupture des liaisons atomiques en fonction de la tension mécanique de la constriction.

Pour expliquer la forme de cette transition qui nous fait passer continument de G_2 à G_1 , nous nous plaçons dans le schéma suivant : seule la moyenne temporelle $\langle G \rangle$ d'une bistabilité (trop rapide) est mesurée. Cela donne une valeur de $\langle G \rangle$, intermédiaire entre G_2 et G_1 . Cette valeur de $\langle G \rangle$ évolue (ici diminue) parce que, en tirant, nous influençons le système et déséquilibrons la configuration 2 au profit de la configuration 1. Formalisons cela.

6.2.2 Modèle

Reprenons notre constriction dans le cas où deux configurations métastables de conductance G_1 et G_2 sont en concurrence ($G_2 > G_1$). La conductance moyenne de ce système s'écrit :

$$\langle G \rangle = P_1 G_1 + P_2 G_2 \quad (2)$$

Avec P_i la probabilité d'être dans la configuration de conductance G_i .

Pour un système strictement à deux niveaux, on a $P_1 = 1 - P_2$.

P_1 est donnée par la proportion de temps où la constriction adopte la configuration 1 :

$$P_1 = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} \quad (3)$$

Soit avec (1) :

$$P_1 = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{02}}{\tau_{01}} \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B \cdot \theta}\right)} \quad (4)$$

on a immédiatement avec (2)

$$\langle G \rangle = G_2 - \frac{G_2 - G_1}{1 + \frac{\tau_{02}}{\tau_{01}} \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B \cdot \theta}\right)} \quad (5)$$

On y retrouve que lorsque la configuration i est, énergétiquement, (de loin) plus favorable : $G = G_i$.

L'équation (5) ne donne cependant la conductance du système que pour un profil énergétique donné. Profil qui évolue suivant l'élongation de la jonction. Qu'est-ce que cela change ? Nous avons vu plus haut que la fréquence de phonons ne variait pas drastiquement lorsque l'on passait du massif au fil. Nous allons donc faire l'hypothèse simplificatrice que les τ_{0i} ne dépendent pas de l'élongation. Plus bas, nous irons plus loin en prenant leur rapport égal à un.

Toute la dépendance en élongation se retrouve donc dans $E1 - E2$ qui est une fonction de z . Posons : $\Delta E(z) = E1 - E2$.

Est-il possible de prédire la dépendance analytique de $\Delta E(z)$? $\Delta E(z)$ dépend des tensions mécaniques dans la constriction. Les expériences de Rubio *et al.*⁷³, où ils mesurent simultanément la force et la conductance dans la constriction montrent une dépendance linéaire de cette force avec l'étirement z entre deux réarrangements atomiques. La déformation est élastique. La raideur du fil double (configuration 2) est plus importante que celle du fil monocanal (configuration 1). Combinés avec ceux de Velez *et al.*¹⁰³ (et avec le bon sensⁱ), ces résultats suggèrent d'écrire :

$$\Delta E(z) = \Delta E_0 - k \cdot z^2 \quad (6)$$

avec $\Delta E_0 > 0$, $k > 0$, on obtient :

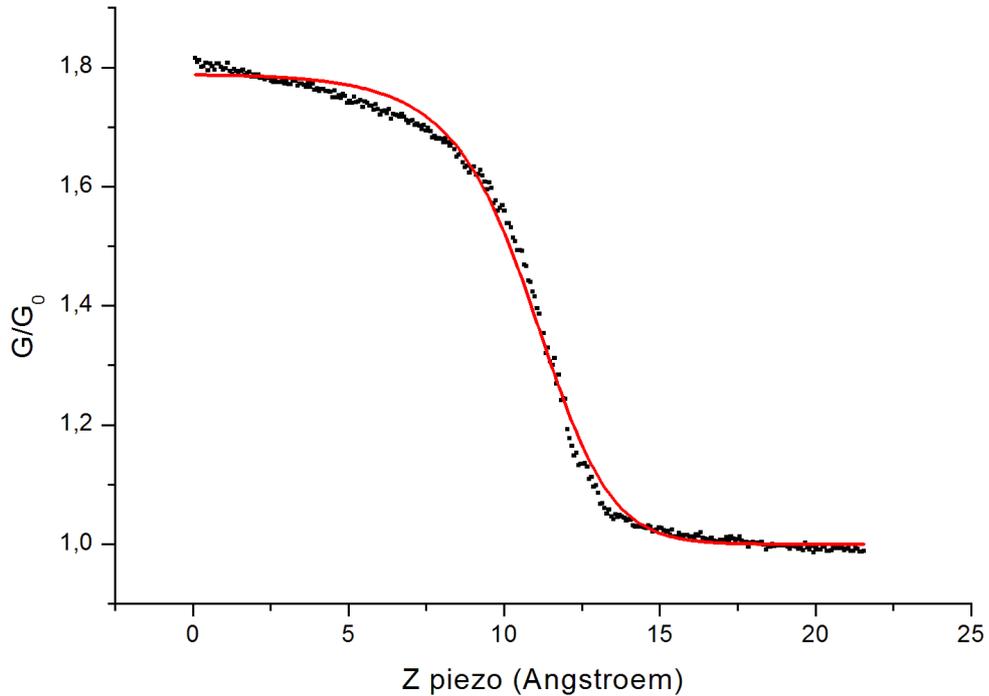
$$\langle G \rangle = G_2 - \frac{G_2 - G_1}{1 + \frac{\tau_{02}}{\tau_{01}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_0 - kz^2}{k_B \cdot \theta}\right)} \quad (7)$$

6.2.3 Paramètres d'ajustement.

L'expression analytique ci-dessus (7) contient un certain nombre de paramètres. Certains peuvent pourtant être légitimement fixés. C'est le cas des conductances de départ et d'arrivée mais aussi de la température ($\theta = 100$ K) et du rapport des temps de vie. Rappelons que τ_{02} et τ_{01} sont tous les deux reliés à la fréquence de vibrations des phonons. Nous avons dit plus haut que passer du massif au monofil n'avait pas une grande influence. Nous sommes donc en droit de penser que $\tau_{02} \sim \tau_{01}$. Soit $\tau_{02} / \tau_{01} \sim 1$.

ⁱ Il ne s'agit, sommes toutes, que d'approximations paraboliques.

6.2 Cinétique de rupture d'une liaison Au-Au soumise à une force extérieure



(7). On voit que malgré la simplicité du modèle, l'ajustement est qualitativement tout à fait satisfaisant. Seuls ΔE_0 et k ont été ajustés. On obtient $\Delta E_0 \sim 40\text{meV}$ et $k \sim 5\text{ mN/m}$. Discutons quantitativement de la pertinence de ces valeurs numériques.

ΔE_0 peut paraître faible comparativement à ce que nous avons vu plus haut. En fait ΔE_0 ne peut jamais être trop grand puisque il est plus petit que l'énergie de barrière et que elle même n'est pas trop grande puisque les fluctuations sont rapides comparativement à notre fréquence d'échantillonnage. Si l'on met des chiffres on trouve une borne supérieure de l'ordre de 160meV . A l'autre extrémité, ΔE_0 est borné par le fait qu'au début, le système est à 100% dans la configuration 2. Donc $\exp(\Delta E_0/k_B\theta) \gg 1$. Soit $\Delta E_0 \geq 20\text{meV}$. La valeur obtenue (sur cet exemple) de 40meV est donc bien dans cette fenêtre attendue.

L'autre paramètre est k . Nous avons trouvé 5mN/m . Cette valeur est surprenante. La raideur k_l d'un fil monoatomique est estimée à plusieurs ordres de grandeur au dessus. Il n'y a aucune mesure statistique de cette raideur. A partir d'une des figures de l'article fondateur de Rubio *et al.*⁷³, on peut estimer sur un plateau $k_1 \sim 4\text{N/m}$.ⁱ A partir de la mesure, statistique⁴⁸ de la

ⁱ Le plateau de conductance G_0 de la figure 1 dure $\sim 0.2\text{nm}$ et, au cours de l'élongation la force y augmente de $\sim 0.8\text{nN}$

force de rupture ($F_{\text{rupture}} \sim 1.5\text{nN}$) et de la longueur moyenne des plateaux ($L \sim 0.15\text{nm}$), en prenant un modèle de ressort, on obtient $k_1 \sim 10 \text{ N/m}$. Enfin, bien que le potentiel ne soit pas parabolique, à partir des calculs de Velez *et al.*¹⁰³ on peut aussi estimer k_1 à $\sim 10\text{N/m}$.

Certes, le k que nous mesurons n'est pas k_1 . Ce serait plutôt $k_2 - k_1$ puisque nous sommes sensibles à la différence $E_1(z) - E_2(z)$. On s'attend à $k_2 > k_1$ ⁱ et c'est ce que suggère les résultats de Rubio *et al.*⁷³ qui montrent une raideur plus forte pour le plateau à $2G_0$. Pour que k_2 soit le double de k_1 , il faudrait que les deux fils soient équivalents, qu'ils soient dans le même état de tension. Or, nous avons vu plus haut (section II.4.3) que c'était très improbable et que l'un des brins était vraisemblablement plus tendu que l'autre et dominait la force ($k_2 \sim k_1$). Donc, on s'attend certes à $k_1 < k_2 < 2.k_1$ mais avec k_2 relativement proche de k_1 .

Puisque $k \sim 10^{-3}.k_1$, pour ajuster nos données, il faudrait tout de même que $k_2 \sim k_1 + 10^{-3}.k_1$. Ce n'est pas impossible mais, dans ces proportions, peu probable compte tenu des rares résultats expérimentaux connexes.^{73,104}

Mentionnons que tout cet ajustement est fait avec l'hypothèse que les variations de position de la céramique piezo-électrique z sont intégralement répercutées sur l'élongation du fil. Nous ne sommes pas les seuls à faire cette hypothèse. Elle est implicite dès lors que l'on considère que la longueur L d'un plateau vaut $v.t$ (où v est la vitesse d'étirement et t la durée de vie observée). Dans ce cadre, elle est fructueuse (les références suivantes en sont de bons exemples : Tsuitsui *et al.*⁷⁷, Huang *et al.*¹⁰²) ce qui pourrait la légitimer. Toutefois il est difficile de penser que seul le nanofil est allongé et qu'une partie du déplacement du piezo ne contribue pas à déformer les contacts comme cela est considéré (et calculé) par exemple par Rubio *et al.*¹⁰⁵ Si c'est le cas nous surestimons notablement z et, rappelons que c'est le produit $k.z^2$ qui intervient dans l'expression (7). k pourrait donc être fortement sous-estimé. Selon la référence¹⁰⁵ citée plus haut, l'erreur sur z peut être d'un facteur 10. Donc, puisqu'il intervient au carré, l'erreur sur k peut être d'un facteur 100, le ramenant à des ordres de grandeurs plausibles pour $k_2 - k_1$.

Avant de clôturer, revenons sur un paramètre que nous avons imposé : la température. Nous ne parlons pas là d'un problème expérimental de thermalisation de la nanojonction par rapport à la température de consigne mais de quelque chose de plus fondamental. Il s'agit de l'échauffement potentiel de la jonction lors du passage du courant. Échauffement qui pourrait

ⁱ Et donc à $k > 0$, conformément à notre ajustement.

6.2 Cinétique de rupture d'une liaison Au-Au soumise à une force extérieure

amener une température effective sensiblement différente de celle qu'on aurait à l'équilibre (sans tension appliquée). Si tel était le cas, tous nos paramètres mentionnés plus haut devraient, proportionnellement, être révisés.

Il est important de rappeler que, intrinsèquement, le transport balistique produit des situations hors équilibre. Les électrons (injectés de gauche à droite pour fixer les idées) traversent le nanofil et aboutissent dans l'électrode de droite sous forme d'électrons chauds. Potentiellement, ils portent une énergie de eV soit quelque chose de souvent prépondérant devant $k_B\theta$, même à l'ambiante. Si la majorité du transport est balistique, une partie de ces électrons est néanmoins susceptible d'échanger de l'énergie lors de la traversée. Compte-tenu des gigantesques densités de courant, ces échanges pourraient conduire à une température effective locale supérieure à la température imposée.

L'exemple le plus fameux d'interaction inélastique dans ces systèmes est celui des interactions électron-phonons superbement mis en avant par Agraït *et al.*³²

A notre connaissance, il n'existe que peu de faits expérimentaux étayant cette possibilité. Parmi ces faits, toujours indirects, on peut citer ceux qui attestent de l'augmentation de la fréquence d'un processus thermiquement activé lorsque le courant augmente.^{67,106,107} Dans ces cas, l'augmentation de la fréquence est attribuée à une augmentation de la température effective. Celle-ci pourrait dépasser les 1000 K. Une autre expérience⁴², consécutive à l'observation de la lumière émise à partir de ces nanojonctions et de l'hypothèse d'interactions électron-électron conduisant au rayonnement d'un gaz d'électrons chauds, a aussi suggéré des températures de plus de 1000 K.

Sur le plan théorique, ces effets ont bien évidemment été pris en considération. Appliqués aux contacts atomiques ponctuels, on se référera notamment aux travaux de Todorov¹⁰⁸. La cause première du déséquilibre thermique est le décalage (sur une distance nanométrique) des niveaux de Fermi de plusieurs dizaines voire centaines de mV. Appelons ce décalage eV. Toute la question est de savoir où l'énergie est dissipée et sous quelle forme. Même sans interaction, ce décalage des niveaux de Fermi peut-être considéré comme une température électronique effective égale à eV/k_B , valeur en général supérieure à θ_{ambiante} .

Compte-tenu des densités de courant, des interactions électron-électron pourraient même élever cette température effective au dessus de eV/k_B .^{42,43} Laissons cela ici et ne considérons que la température du réseau. Une hypothèse drastique est que le réseau s'équilibre avec les électrons sans qu'il y ait de conduction thermique dans la chaîne. Auquel cas, suivant Todorov¹⁰⁸ :

$$\theta_{eff} \sim (eV/k_b) \quad (8)$$

Soit, pour nous ($V=70\text{mV}$), : $\theta_{eff} \sim 800 \text{ K}$.ⁱ

On constate que $\theta_{eff} \gg \theta_{ambient}$ donc qu'il est ici légitime de négliger la température initiale.

Plus généralement :

$$\theta_{eff}^4 = \theta_{ambient}^4 + \theta_V^4 \quad (9)$$

Si l'on tient maintenant compte de la conduction thermique, on peut montrer^{101,108} que :

$$\theta_V = \gamma(LV)^{1/2} \quad (10)$$

Où γ est un paramètre dépendant du matériau (typiquement pour un métal $\sim 60 \text{ K V}^{-1/2} \text{ nm}^{-1/2}$)¹⁰¹,
Numériquement, on obtient $\theta_V \sim 15\text{K}$ et donc, pratiquement, $\theta_{eff} \sim \theta_{ambient}$.

On conviendra que les hypothèses sont particulièrement rudimentaires. Il est difficile de faire mieux surtout en l'absence de mesures expérimentales plus nombreuses et reproductibles. Toutefois cela montre que, localement, la température du système (donc celle intervenant dans l'activation thermique des mouvements atomiques) pourrait bien être nettement supérieure à celle du bain. Auquel cas l'ensemble des valeurs issues de notre ajustement devrait être reconsidéré.

On l'avait annoncé, cette partie du manuscrit ne se voulait que qualitative. On ne peut raisonner sur quelques exemples pour extraire des données quantitatives. Comme dans la première partie, des analyses statistiques approfondies (notamment à température et polarisation variable, avec mesure du rayonnement) devront être entreprises si l'on veut comprendre et hiérarchiser l'importance des différents mécanismes.

ⁱ Notons que θ_{eff} est linéaire en V . Ainsi, avec le même modèle, van den Brom *et al.*⁹⁸ obtiennent 2700K

7 Conclusions.

Nous avons écrit plus haut la nécessité de mieux comprendre ces "pinces atomiques". Leur morphologie, la dynamique de leur rupture, leur potentiel d'utilisation pour "tenir" effectivement un nano-objet tel qu'une molécule. Apporter des éléments de réponse à ces questions a été une part importante de mon travail et est synthétisé dans ce chapitre II.

A priori, il y a peu d'informations sur les courbes de conductance puisqu'on n'y attend que des multiples de G_0 . Pour aller au delà et obtenir des renseignements précieux sur la morphologie et la rupture de ces nanofils, il a fallu développer de nouveaux outils, très spécifiques.

La première étape de ces statistiques avancées a été d'identifier les plateaux de conductance qui portent ces informations (par leur statistique d'existence, de temps de vie, ou par des effets plus subtils). Cette tâche, plus délicate qu'on ne pourrait le penser au premier abord, a été menée avec rigueur pour éviter de biaiser les résultats.

Nous avons alors pu constaterⁱ qu'il n'y avait pas plus de chance d'observer le plateau à $1G_0$ si l'on avait précédemment observé le plateau à $2G_0$. Cela est probablement dû à la dissipation d'énergie lors de la rupture d'un fil. Ces résultats ont été complétés par le fait que les temps de vie de ces deux plateaux sont les mêmes.

Une analyse fine du comportement à température modérée ($T \sim 100K$) a mis en avant deux contributions à la conductance :

- D'abord celle de la tension mécanique des fils atomiques. Tension qui se manifeste par une augmentation progressive des interactions électron-phonon et donc par une baisse de la conductivité.
- Ensuite, la contribution d'une bistabilité atomique à proximité immédiate de la nanojonction.

ⁱ Avec une certaine surprise puisque nous cherchions le contraire !

Conclusion générale

Mesurer le transport électronique à travers un seul atome, à travers une seule molécule... Ce sont les enjeux, passionnants, qui me sont proposés au commencement de ce travail de thèse. Pour y parvenir ? Utiliser une technique expérimentale, récemment introduite, de nanopince mécanique. Mon premier travail a été de l'introduire au laboratoire. Ce manuscrit relate le développement de cette technique et nos observations tant sur les contacts atomiques métalliques que sur les contacts moléculaires ponctuels.

L'essentiel des résultats a été obtenu sur la base de STM-BJ, spécifiquement développés pour cette thèse. Dans le chapitre I, nous avons ensuite présenté nos résultats sur les jonction Au-Au. Ce type de contact a déjà été abondamment étudié par le passé. Le plus souvent à très basse température. Le phénomène de quantification de la conductance d'une nanojonction Au-Au est robuste puisqu'observé dans une large palette de conditions expérimentales (température, air, milieu liquide,...). Ces observations confirment que les jonctions brisées d'au sont de bons candidats pour jouer le rôle d'électrodes de contact moléculaire.

Nous avons ensuite entrepris la fabrication et l'étude de jonctions Au-molécule-Au. La présence d'une seule molécule a été décelée électriquement. Un histogramme (avec une échelle de conductance logarithmique) a été obtenu pour les 4,4'bipyridines. La dispersion des conductances de la molécule unique est comparable à celle publiée récemment⁵⁸, elle est largement supérieure à celle annoncée dans la publication fondatrice³ probablement faite à partir d'une sélection de courbes $G(z)$.

Ainsi nous avons montré que malgré les améliorations substantielles apportées par la technique des jonctions brisées mécaniquement, la disparité des résultats expérimentaux reste importante. La raison principale est, selon moi, à chercher au niveau des nombreuses configurations possibles du contact électrode-molécule. Nous avons choisi la voie statistique pour explorer l'espace des configurations du contact. Nous avons introduit des méthodes de statistiques avancées pour extraire les informations pertinentes sur des centaines de milliers de courbes enregistrées. Le chapitre II de ce manuscrit est consacré à l'exposé ce travail.

Le matériau de base est la courbe $G(z)$. Les plateaux de conductance y sont riches d'informations. Tout écart au transport balistique parfait se traduit sur l'allure de ces plateaux. Les sauts entre plateaux renseignent eux sur les mouvements atomiques. Nous sommes allés

Conclusion générale

chercher ces informations en identifiant un à un ces plateaux et en les analysant statistiquement.

Nous avons développé un algorithme d'identification des plateaux basé sur les variations abruptes de conductance. Nous avons ensuite statistiquement étudié leur position moyenne, leur occurrence, leur longueur et leur pente.

Nous avons montré que les occurrences, sur une même $G(z)$, des plateaux $1G_0$ et $2G_0$ étaient des événements indépendants. Les histogrammes des longueurs ont confirmé cette observation. Ces résultats ont été expliqués par la libération de l'énergie élastique lorsqu'un canal se ferme. Il serait intéressant de refaire ces analyses dans le régime des faibles vitesses d'étirement (expérience qui n'est réalisable qu'avec une MCBJ, beaucoup plus rigide). On s'attend à ce que les résultats soient fondamentalement différents.

En ce qui concerne la pente des plateaux, nous avons montré pour la première fois qu'elle était statistiquement négative. L'interprétation que nous en donnons fait appel aux interactions électron-phonon. En plus du transport balistique (pas d'échange énergétique), la nanojonction est donc aussi le siège d'effets inélastiques. Ces effets inélastiques sont au demeurant corroborés par l'observation de l'émission de lumière à partir de la nanoconstriction; observation que nous décrivons dans le chapitre I.

La fin de ce manuscrit discute, par l'exemple, l'apparition de bistabilités de conductance. Ces bistabilités traduisent une oscillation atomique entre deux positions. Nous avons montré que cet équilibre était déplacé en fonction de la tension dans la chaîne et proposé un modèle analytique qui ajuste correctement la rupture dynamique d'une liaison Au-Au.

Annexes

Annexe 1 : Le microscope à effet tunnel.

1 Le courant tunnel

Le STM pour *Scanning Tunneling Microscope* ou microscope à effet tunnel a été mis au point par G. Binnig et H. Rohrer en 1982. C'est le premier instrument qui a permis d'obtenir une image dans le réseau direct de surfaces plates avec la résolution atomique. Cette découverte leur valut le prix Nobel de Physique en 1986.

Au cœur d'un microscope à effet tunnel, une pointe métallique très fine (quelques angströms) va sonder *localement* les états électroniques de la surface d'un échantillon. Pour que cela soit possible il faut approcher la pointe à quelques distances atomiques de la surface et mesurer le courant entre les deux quand une tension est appliquée. Si la physique classique interdit le passage d'un électron entre la pointe et la surface, la physique ondulatoire ne considère pas la barrière finie de potentiel entre les électrodes comme un isolant parfait. Ainsi, elle permet d'expliquer l'observation expérimentale du courant suscité: c'est le courant tunnel.

La prédiction d'un effet tunnel (c'est à dire du franchissement possible par une particule d'énergie E d'une barrière de potentiel d'énergie $U > E$) date des débuts de la mécanique quantique, dans les années 1920. Dans un matériau (   température nulle pour simplifier) les   tats électroniques occupés sont tous d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi (notée E_F) de quelques électrons volts inférieure à l'énergie du vide. La différence entre les deux est le travail de sortie (souvent noté Φ). Si on met deux matériaux (identiques pour simplifier) en vis à vis, entre les deux, il y a une barrière de potentiel de hauteur $\Phi - E_F$. Conformément à la mécanique quantique, la probabilité que des électrons passent d'un matériau à l'autre est non nulle. Toutefois, ces deux courants tunnels s'équilibrent exactement. Pour créer un déséquilibre on peut décaler les énergies de Fermi en appliquant une différence de potentiel entre les deux matériaux. Un courant net s'établit alors. La figure A1.1 illustre une configuration dans laquelle on a appliqué une tension positive à la surface (   droite) par rapport à la pointe (   gauche).

1 Le courant tunnel

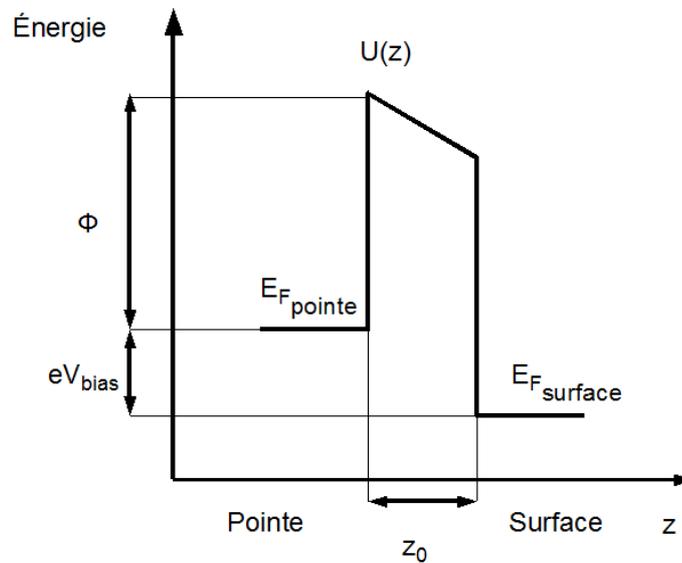


Figure A1.1 : Diagramme d'énergie d'une jonction tunnel. Les électrons de la pointe dont l'énergie est dans la fenêtre $[E_{F_{\text{surface}}}, E_{F_{\text{pointe}}}]$ et dont l'impulsion est dirigée vers la droite ont une probabilité non nulle de traverser la barrière de hauteur U et de largeur z_0 et de contribuer ainsi au courant tunnel.

Avec quelques approximations, dans la configuration de la figure A1.1 et dans la limite des faibles tensions ($eV_{\text{bias}} \ll \Phi$), on peut aisément montrer que ¹⁰⁹ :

$$I_{\text{tunnel}} \propto V_{\text{bias}} \exp(-2Kz)$$

avec

$$K = \frac{\sqrt{2m(\Phi)}}{\hbar}$$

Typiquement les ordres de grandeur ($K \sim 0,01 \text{ pm}^{-1}$) font qu'une variation de z_0 de l'ordre du picomètre est détectable sur le courant. Dans un microscope, la pointe est très fine pour n'être en vis à vis que d'une toute petite surface (devant la surface d'un atome). L'amplitude du courant mesuré y sera donc sensible. On considère généralement que pour des tensions de l'ordre de 100mV, et un courant de l'ordre du nA, la pointe est à environ 1nm de la surface.¹¹⁰

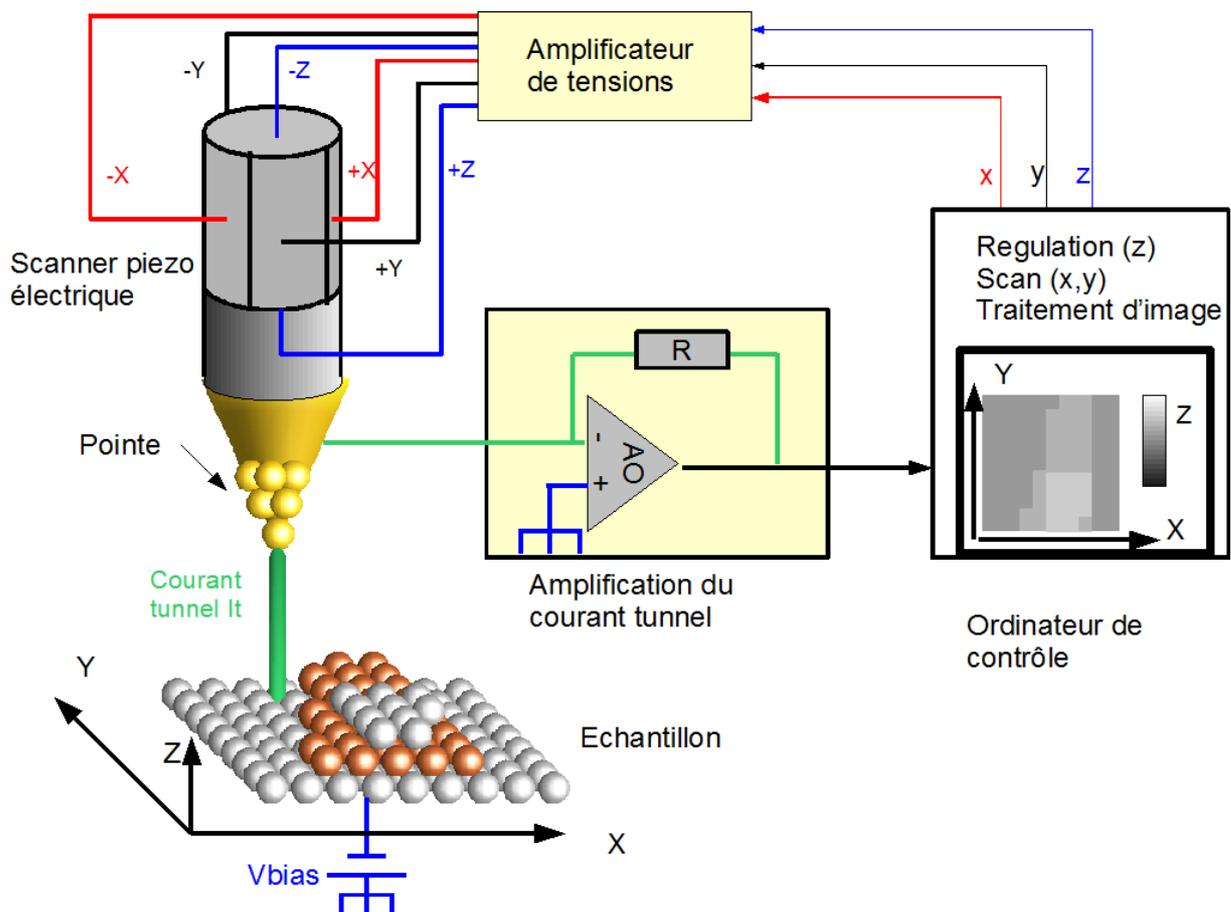
2 Principe de fonctionnement du STM

On l'a dit, le courant issu de la pointe n'atteint qu'une toute petite portion de la surface. En

déplaçant latéralement (parallèlement à la surface) la pointe, on va sonder un autre endroit de la surface. Les images STM sont construites en prenant des mesures sur une grille 2D (selon X Y sur la figure A1.2). De multiples modes d'imagerie existent. Pour éviter de "toucher" il est toujours nécessaire de mettre un garde fou afin que le courant ne devienne pas trop important (qui ne serait que la traduction d'une pointe extrêmement proche de la surface). Le mode le plus utilisé est en fait à courant (et à tension) constant(s). En tout point de la grille 2D, la séparation z_0 est alors censément la même.

Le déplacement tridimensionnel de la pointe est assuré par un scanner piezo-électrique (Figure A1.2) auquel sont appliquées des tensions qui en induisent une déformation. Des variations de position picométriques sont alors accessibles.

En XY on peut balayer des champs de l'ordre de quelques microns de côté. L'extension selon Z est en général de l'ordre du micron pour conserver une précision picométrique sur la mesure de la position.



consigne (le courant demandé $I_{réf}$) traduisent les écarts de la séparation pointe-surface à z_0 . Au

2 Principe de fonctionnement du STM

temps t_{n+1} , la tension $V_{z(n+1)}$ appliquée à la céramique piezoélectrique Z est corrigée par rapport à la tension $V_{z(n)}$ au temps t_n , selon :

$$V_{z(n+1)} = (I_{\text{réf}} - I_{\text{tunnel}}) \cdot G + V_{z(n)}.$$

Avec le bon signe (et la bonne valeur) de G , le système converge (dans le temps) vers $I_{\text{réf}} = I_{\text{tunnel}}$. Lorsque le système a convergé, on peut déplacer latéralement la pointe.ⁱ La carte des $V_z(x,y)$ traduit alors les variations de relief de la surface. La résolution latérale est de l'ordre d'une fraction de nanomètre et la sensibilité verticale de quelques picomètres.

En régime tunnel, le courant à mesurer est de l'ordre du nano-ampère. Pour ce faire on utilise un amplificateur de transimpédance (figure A1.2) dont le gain est de l'ordre de 0.1 V/nA. Ainsi la boucle de régulation "travaille" en entrée autour de 100mV.

i Il ne s'agit là que d'une description de principe très sommaire.

Annexe 2 : Dispositifs expérimentaux STM-BJ

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé 3 STM-BJ différents. Ils correspondent à des étapes de développement ou à des environnements (vide, milieu liquide, basse température,...) différents. Le STM-BJ 3 est un STM-VT OMICRON que nous avons modifié. Nous commencerons par la description des pointes (W, Pt/Ir ou Au) et des échantillons (Au/mica) avant de présenter les éléments spécifiques utilisés sur l'un ou l'autre des appareils. L'ensemble est résumé dans la table A2.1 qui renvoie aux paragraphes concernés.

	STM-BJ 1	STM-BJ 2	STM-BJ 3
Electronique BJ (§4)	"maison"		
Platine d'approche	OMICRON MS5	MECHONICS MS30	OMICRON MS10
Tubes Piezo-électrique X/Y/Z	1 μm x 1 μm x 0,36 μm		15 μm x 15 μm x 1.5 μm
Convertisseur I/V (§3)	<ul style="list-style-type: none"> •Keitley 427 •Femto DLPCA-200 •Amplificateur logarithmique. 		Amplificateur maison après déconnection I/V interne.
Electronique STM	ECS Cambridge SPM digital feedback unit		OMICRON Scala V1.1
Pression	10 ⁻⁸ torr	Sans objet	10 ⁻⁹ torr
Cellule liquide (§5)	Sans objet	avec	Sans objet
Température	ambiante	ambiante	100 K à 300 K
Détection optique (§6)	avec	Sans objet	Sans objet

Table A2.1: Synthèse des systèmes expérimentaux. Le STM-BJ 3 est un STM-VT OMICRON que nous avons modifié. Les platines d'approche sont des platines piezo inertielles dont on trouvera les références exactes en suivant ces liens :

OMICRON MS5 : http://omicronnanotech.com/products/accessories//ms5_control_unit/media/ms5_control_unit_1.pdf
 MECHONICS MS30 : <http://www.mechonics.de/en/Data/productlist.pdf>

1 Les pointes

Majoritairement nous avons utilisé des pointes en Au. Simplement coupées à partir d'un fil (diamètre $\sim 100\mu\text{m}$) puis nettoyées (acétone, alcool) avant d'être montées sur le microscope. Nous avons également utilisé des pointes en Pt_{0.9}Ir_{0.1} et en tungstène. La ductibilité de l'Au faisant qu'elles se recouvrent très rapidement d'Au et que l'on a ainsi bien affaire à des nanojonctions d'Au.ⁱ

Les pointes en Pt/Ir se préparent similairement à celles en Au. Celles en W sont préparées

ⁱ Les histogrammes de milliers $G(z)$ avec pointe en Au et pointe en Pt/Ir ont les mêmes caractéristiques car ce sont toujours des histogrammes de nanojonctions d'Au.

1 Les pointes

classiquement par attaque électrolytique d'un fil dans une solution de soude (ou potasse) à ~5M puis nettoyées.

Les pointes sont micro-soudées sur de fines plaques métalliques (STM-BJ1), tenues par une minipince crocodile (STM-BJ2) ou serties dans leur support (STM-BJ3) selon l'appareil utilisé.

2 Préparation de la surface d'Au

Les surfaces ont été réalisées par déposition d'or sur un échantillon de mica clivé¹¹¹ maintenu à chaud (~500°C) dans une chambre à ultra vide (10^{-9} torr) en utilisant un canon à électrons. Nous avons utilisé de l'or pur à 99,99%. L'épaisseur du film d'or, contrôlé par une micro balance à quartz, est de 30nm. Cette procédure conduit à des films présentant une faible rugosité de surface qui exhibent de larges surfaces atomiquement plates.

3 Convertisseur courant -tension

Le courant pointe surface est amplifié et converti en tension par un amplificateur I/V afin d'être exploitable par l'électronique de contrôle. Pour certaines expériences, nous avons utilisé des appareils commerciaux, linéaires, à gain sélectionnable (Keithley 427 ou Femto DLPCA-200). Nous avons également, pour les besoins de la cause, développé un amplificateur doté d'une bien plus grande dynamique que nous appelons amplificateur logarithmiqueⁱ. Son dessin est fortement inspiré des travaux de Dürig *et al.*¹¹² Nous le décrivons sommairement ci-dessous.

L'amplificateur logarithmique permet de mesurer à la fois le courant dans un contact d'or et dans une molécule (jusqu'à des impédances de l'ordre de quelques $10^9 \Omega$). Son principe repose sur l'insertion de diodes pour lesquelles le courant dépend exponentiellement de la tension qui leur est appliquée. Le schéma électrique est donné sur la figure A2.1

i Même s'il est linéaire à bas courant

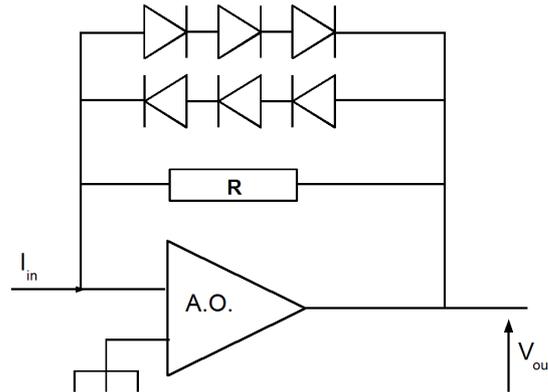


Figure A2.1 : schéma type d'un amplificateur logarithmique. La résistance en contre réaction permet de mesurer aussi de petits courants.

On peut relier V_{sortie} à $I_{\text{entrée}}$ de l'amplificateur modélisé sur la figure A2.5 suivant (au signe près) :

$$I_{\text{entrée}} = 2 I_{\text{sat}} \cdot \sinh\left(\frac{e \cdot V_{\text{sortie}}}{3 k_B \theta}\right) + \frac{V_{\text{sortie}}}{R}$$

Avec I_{sat} courant de saturation de diode, k_B constante de Boltzmann, et θ la température. Pour les faibles courants d'entrée ($<10^{-9}\text{A}$) l'amplificateur se comporte comme un amplificateur linéaire. Pour des courants plus forts la tension de sortie n'évolue plus que logarithmiquement avec le courant d'entrée (figure A2.2).

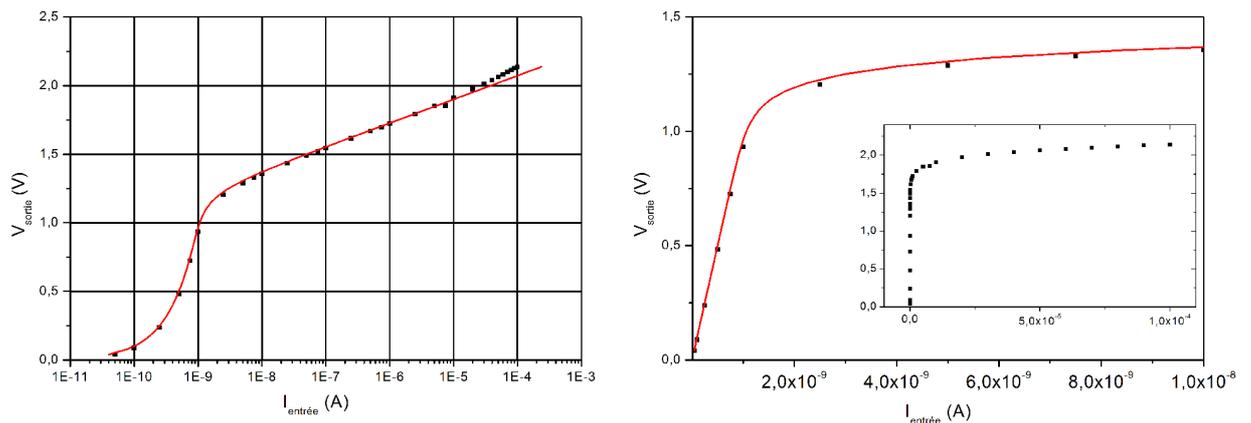
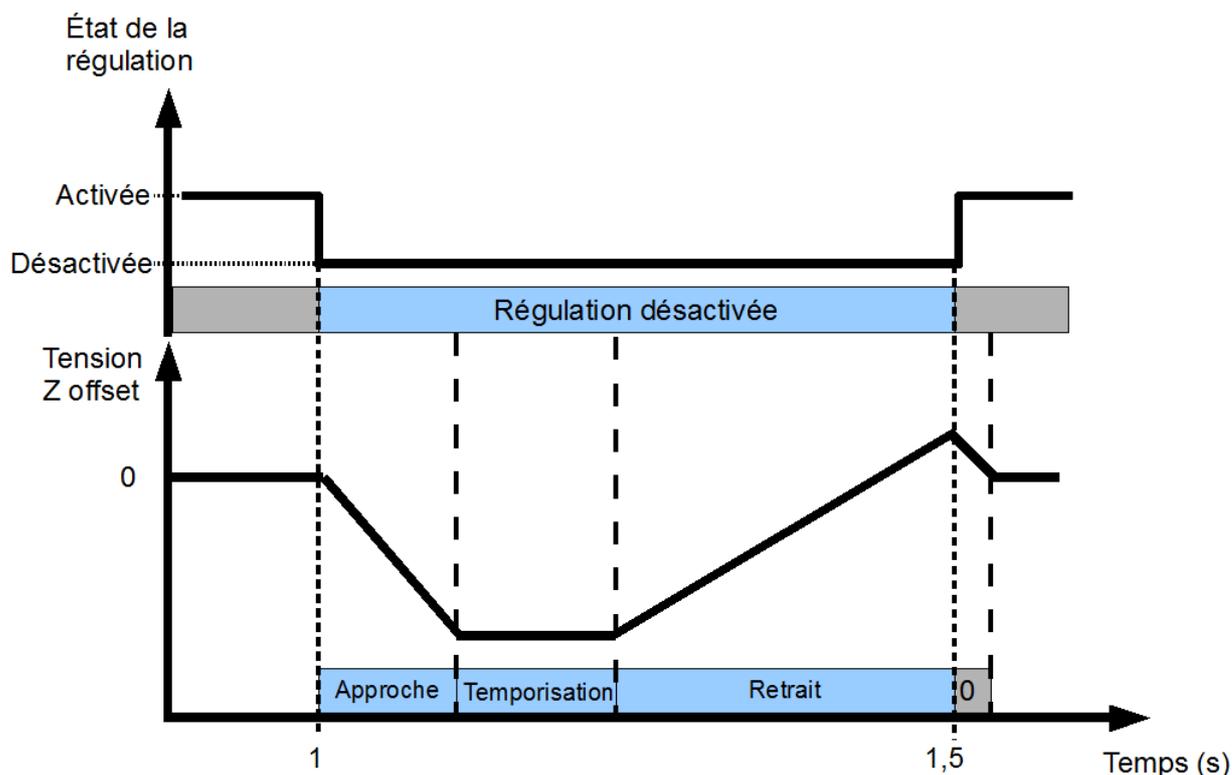


Figure A2.2 : Caractéristiques de l'amplificateur logarithmique. Les points sont les relevés expérimentaux, la ligne continue est un ajustement de ces relevés par la fonction de transfert donnée plus haut. Les paramètres sont $R = 1\text{G}\Omega$ et $I_{\text{sat}} = 10^{-16}\text{A}$. Avec un dispositif aussi simple, on atteint 7 ordres de grandeur.

4 Système de contrôle et d'acquisition

Pour les fonctions de régulation et d'imagerie, nous avons utilisé des électroniques commerciales (ECS-SPM digital feedback unit et Omicron-Scala V1.1). Systèmes auxquels nous avons greffé notre propre additif (matériel et logiciel) pour la fabrication et les mesures des jonctions brisées. Nous ne décrivons que cette partie, commune à tous les STM-BJ utilisés et à la MCBJ. Un ordinateur annexe est équipé du logiciel Labview (version 7) et d'une carte (NI-6259-PCI). Cette carte est équipée d'entrées (pour mesurer la conductance) et de sorties (pour générer la rampe d'approche-retrait qui doit être appliquée à la céramique piezo Z pour réaliser le contact ponctuel et le briser) analogiques. Une autre voie d'entrée veille l'état de régulation de l'électronique de balayageⁱ et assure ainsi la synchronisation entre les deux appareils.



Typiquement (cela dépend des microscopes et de leur dérive), la régulation est inhibée ~500ms. Lorsque la désactivation de la régulation est détectée, la carte auxiliaire (NI-6259) génère les rampes de tension. Cela se fait pas à pas avec mesure simultanée du courant. Ces

ⁱ L'électronique de balayage est utilisée en mode spectroscopique. La boucle de régulation est périodiquement désactivée. Pendant ce temps les rampes d'approche-retrait et donc les jonctions et leur ruptures sont réalisées sous le contrôle de notre électronique complémentaire.

rampes sont analogiquement ajoutées à la tension qui sort de la boucle de régulation (constante pendant que celle-ci est inactive).

La première rampe amène la pointe au contact de la surface (figure A2.3) jusqu'à des valeurs typiques de $10G_0$. Un temps d'arrêt (ajustable) est ensuite marqué. Puis une seconde rampe de tension éloigne les deux électrodes jusqu'à rompre le contact entre elles. L'amplitude de retrait est généralement choisie plus grande que l'amplitude d'approche.

Ainsi, à la fin du cycle, lorsque la boucle de régulation est réactivée, la tension z de la carte auxiliaire n'est pas nulle. Pour ne pas accumuler cette erreur (due aux dérives thermiques et/ou érosion de la pointe) et la propager de cycle en cycle, lentement (devant les constantes de temps de la boucle de régulation), elle est progressivement ramenée à zéro. Entre deux séquences d'approche-retrait, le STM reprend donc sa fonction classique et régule pour maintenir un courant constant.

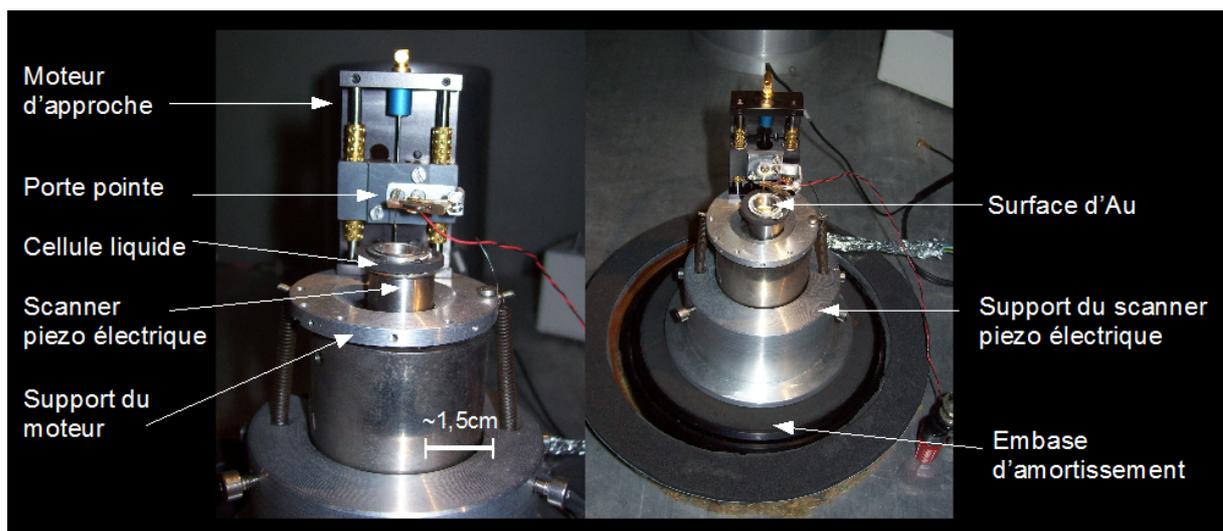
Ces cycles (non-régulation puis régulation) durent typiquement quelques secondes et sont répétés des milliers de fois.ⁱ L'un des principaux intérêts de la configuration choisie est que le PC auxiliaire à tout loisir (pendant que la régulation est active) pour stocker et analyser les données. En particulier il affiche les $G(z)$ et réactualise, à chaque cycle, les histogrammes. C'est un retour en temps réel très utile pour l'expérimentateur.

5 Cellule liquide et procédure de nettoyage

L'observation des plateaux de conductance de l'Au a aussi bien lieu en vide (STM-BJ 1 et 3) qu'à l'air (STM-BJ 2). Cependant, la vraie raison du développement de ce dernier instrument a été de détourner un STM à l'air pour en faire un STM-BJ en milieu liquide adapté à l'étude des contacts moléculaires. Concrètement, la seule pièce provenant originellement d'un microscope à effet tunnel est le tube piézo-électrique (Digital Instruments 3933A). Tube que nous avons également utilisé pour la version en vide (STM-BJ 1). La figure A2.4 donne une vue d'ensemble du système.

ⁱ Principalement pour des raisons de portabilité (le système est alors bien moins encombrant), nous avons également développé une version assurant aussi la régulation. Bien que ce soit possible, nous n'avons pas inclus les fonctionnalités d'imagerie. Ceci nous aurait demandé un développement important mais non spécifique que nous n'avons pas voulu entreprendre.

5 Cellule liquide et procédure de nettoyage



La seule partie spécifique en est la cellule liquide. Très simple, a été conçue et fabriquée au laboratoire (figure A2.5), en particulier pour nos échantillons Au/mica qui n'ont pas de contact possible en face arrière.

Un échantillon d'au est déposé au fond d'une cuve cylindrique taraudée en aluminium. Il est fixé par une rondelle de maintien sur laquelle appuie la rondelle de serrage vissée dans la cuve. Un joint circulaire entoure la cuve. Il protège le scanner piezo électrique des éventuels débordements de solvant.

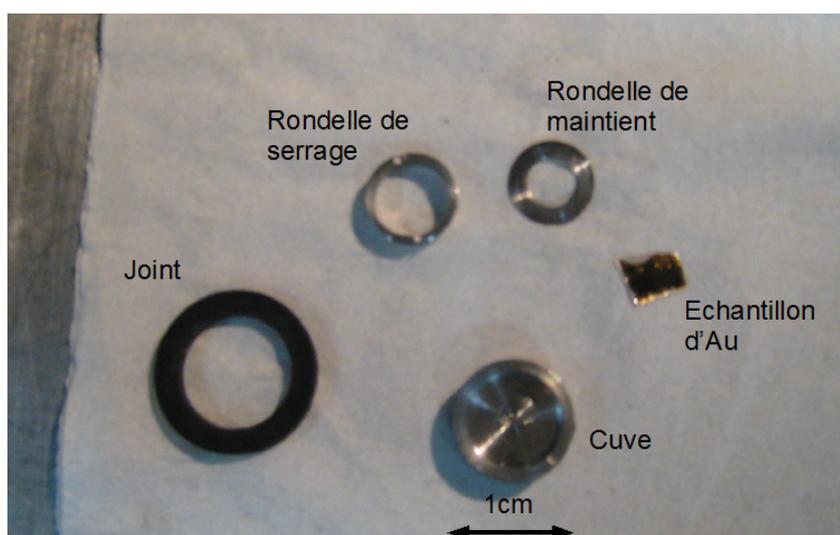


Figure A2.5 : Eléments de la cellule liquide.

C'est une cuve, entièrement en inox ainsi que les autres pièces. L'échantillon est plaqué au fond par une rondelle de maintien (qui assure le contact électrique sur l'Au). La rondelle est appuyée par une rondelle de serrage qui vient se visser sur le taraudage intérieur à la cuve. Un joint extérieur protège un peu plus le piézo des débordements éventuels. Enfin le tout est magnétiquement maintenu sur le piézo (équipé d'un aimant) grâce à l'ajout, sous la cuve, d'une plaque en alliage ferromagnétique.

Travailler avec des solutions de concentration milimolaire exige une grande propreté. Toutes les parties en contact avec la solution (cellule liquide, échantillon, pointe, outils de manipulation) sont donc nettoyées suivant le protocole suivant : les différents éléments de la cellule liquide et les outils sont nettoyés avec du savon TDF4ⁱ à 5% dans un bain à ultrasons pendant ~1 heure. Ils sont ensuite rincés à l'eau déminéralisée et séchés dans une étuve. L'échantillon (préparé sous ultra vide) est rincé au toluène avec une pipette (effet mécanique de lavement). La pointe est nettoyée dans une solution d'isopropanol pendant quelques minutes dans un bain à ultrasons.

6 Système de détection optique.

L'un des STM-BJ (le n°1), plus précisément l'enceinte à vide l'abritant, était notamment doté d'un dispositif permettant de recueillir et d'analyser la lumière émise par la jonction. Nous décrivons brièvement cette spécificité même si elle a été développée au laboratoire bien avant le début de cette thèse.^{113,114,115,116}

La partie optique du dispositif est une lunette constituée de deux lentilles (diamètre 25mm) et d'un oculaire. Les deux lentilles, alignées sont séparées par un hublot. L'ensemble est rigide mais peut-être ajusté en θ, Φ et sur l'axe optique. Après avoir fait coïncider cet axe avec celui passant par la jonction (réglage dit θ, Φ), la distance lunette-jonction est ajustée pour que la jonction soit au foyer de la lentille en vide ($f=25\text{mm}$). La lumière issue de la jonction, collectée par cette lentille traverse le hublot sous forme d'un faisceau parallèle (ce qui minimise les aberrations chromatiques) avant d'être focalisé par la deuxième lentille ($f=75\text{mm}$) au foyer de l'oculaire. Une fois les réglages effectués, une fibre optique est substituée à l'oculaire. L'autre extrémité de la fibre étant optiquement couplé à un détecteur ou à un spectrographe à prisme couplé à une caméra CCD. L'ensemble mécanique monté sur l'enceinte à vide (montrée figure I.7) est représenté sur la figure A2.6

i Détergent commercial à base de soude.

6 Système de détection optique.

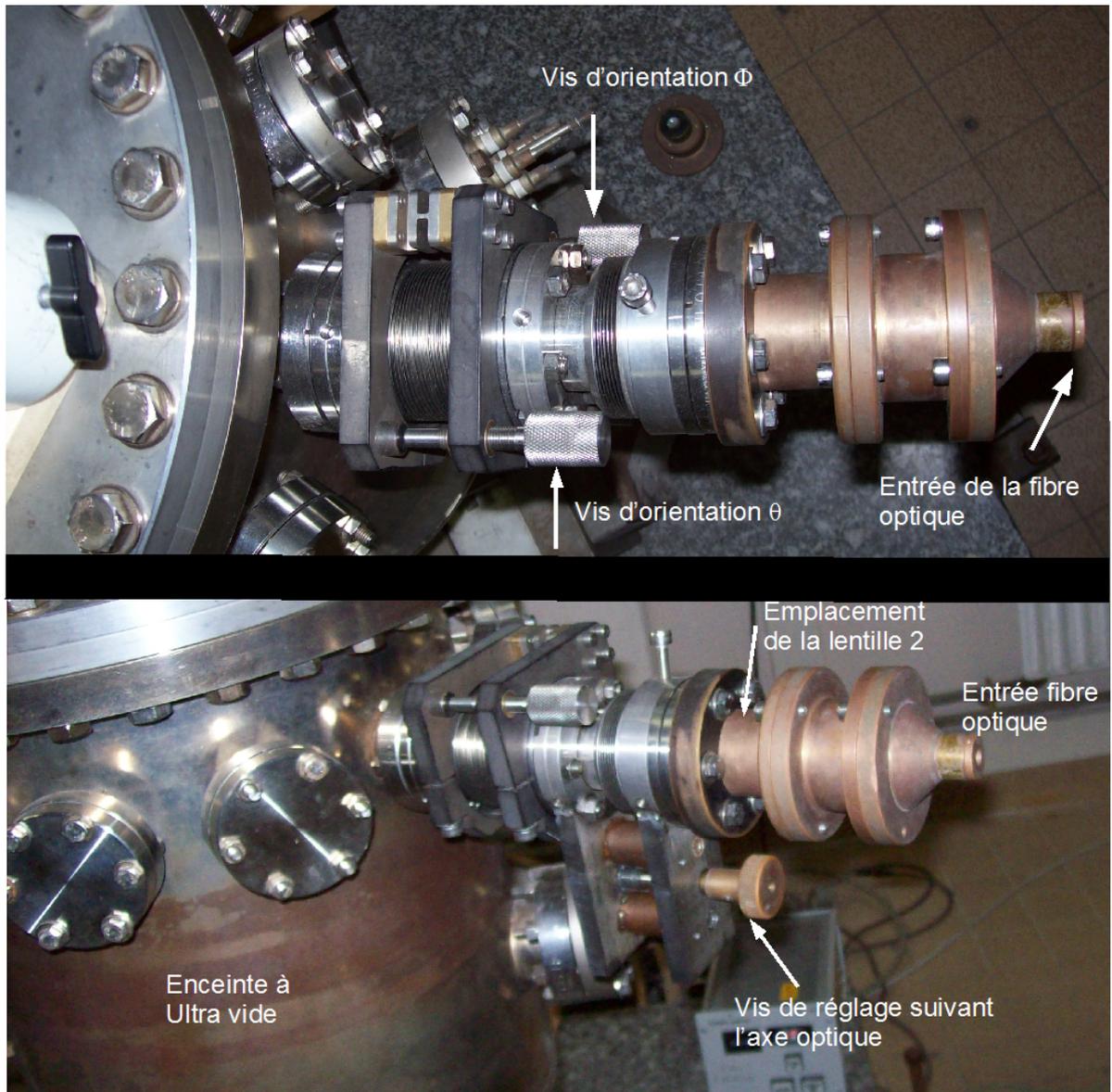


Figure A2.6 : Ce dispositif est conçu pour collecter la lumière au contact pointe-surface et la concentrer sur un détecteur optique. Différentes vis de réglage permettent de projeter l'image de la jonction sur la fibre optique qui guide la lumière jusqu'au détecteur.

On y reconnaît notamment les flexibles à coupelles soudées permettant les ajustements de l'optique vis à vis du microscope et les vis de réglage d'orientation (θ , Φ) et suivant l'axe optique. L'ensemble doit beaucoup à la collaboration avec I.V.Makarenko (Institut Ioffe, St Petersburg).

Annexe 3 : Transport électronique dans les contacts atomiques ponctuels.

Pour les conducteurs de taille macroscopique, la conductance est donnée par :

$$G = \sigma.S/L$$

où σ est la conductivité (indépendante des dimensions du conducteur), S la section du conducteur et L sa longueur. Dans ce régime, si on double la longueur L , on divise la conductance par deux. Le régime balistique échappe complètement à cette règle puisque la conductance y est *indépendante* de L . Et pour cause, puisque l'expression citée plus haut n'a de sens que lorsque les dimensions du conducteur sont grandes devant, pour faire simple, le libre parcours moyen des électrons dans le matériau.

En fait, même à des dimensions bien supérieures au libre parcours moyen des électrons, mais inférieures ou de l'ordre de la longueur de cohérence de phase, les déviations à l'expression ci-dessus sont nombreuses. Dans ce régime dit mésoscopique, des effets d'interférences sont observés. Un moyen permettant de s'en assurer est souvent d'appliquer un champ magnétique, ce qui revient à changer la phase relative des différents chemins.^{117,118}

Pour en revenir au transport balistique, l'expression de la conductance a été établie par différents auteurs.^{78,119,120} Ci-dessous, nous présentons l'approche s'appuyant sur le formalisme de Landauer.

Considérons un conducteur balistique parfait connecté à deux contacts macroscopiques (à gauche et à droite) maintenus à des potentiels chimiques différents μ_g et μ_d , séparés de eV par l'application d'une tension V (figure A3.1).

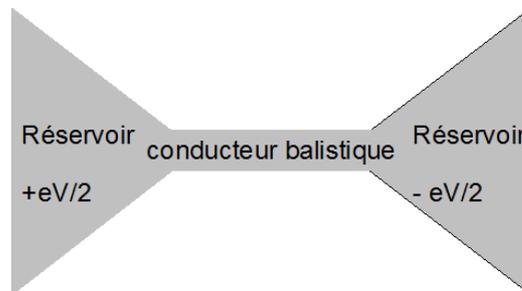


Figure A3.1 : Conducteur parfait connecté à deux réservoirs de potentiel chimique différent.

Annexe 3 : Transport électroniques dans les contacts atomiques ponctuels.

Commençons par le cas le plus simple, celui d'un conducteur unidimensionnel, c'est à dire avec un seul mode transverse. Le réservoir de gauche injecte des électrons (dont l'énergie est inférieure à la quasi énergie de Fermi μ_g) dans le conducteur parfait. Respectivement pour le réservoir de droite. Le courant I total est la somme du courant provoqué par les électrons provenant du réservoir gauche et allant vers le réservoir droit I_+ et celui provoqué par les électrons traversant dans le sens opposé I_- . A température nulle, seule reste la contribution des électrons (bien "orientés") entre μ_g et μ_d .

En dessous de l'énergie μ_d ces deux courants se compensent : seuls les électrons du réservoir de gauche, d'énergie comprise entre μ_d et μ_g vont contribuer au courant. La contribution au courant dI d'un petit nombre dn de ces électrons est donnée par :

$$dI = e \cdot dn \cdot v$$

Avec v vitesse des électrons. Le nombre d'électrons dans une gamme d'énergie dE est donné par la densité d'état à une dimension $\rho(E)$:

$$dn = \rho(E) \cdot dE$$

Soit :

$$I = \int_{\mu_d}^{\mu_g} e \cdot v \rho(E) \cdot dE$$

En introduisant la densité d'état par unité de longueur à une dimension $\rho(E) = (v \cdot \hbar \cdot \pi)^{-1}$ on obtient :

$$I = 2 \frac{e}{h} \int_{\mu_d}^{\mu_g} dE = 2 \frac{e^2}{h} V$$

C'est à dire

$$G = I/V = 2e^2/h = G_0 = 77\mu S$$

G_0 est connue sous le nom de quantum de conductance. Cette expression de la conductance peut facilement être étendue à des conducteurs de transmission parfaite ayant N modes transverses :

$$G = N \cdot G_0.$$

Annexe 3 : Transport électronique dans les contacts atomiques ponctuels.

Si, de plus, ces modes ont une transmission T différente de 1, il vient :

$$G = 2 \frac{e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n$$

C'est en particulier à des travaux expérimentaux^{26,76} et théoriques⁷⁷ que l'on doit la démonstration du lien entre canaux de conduction et nombre d'orbitales de valence. Ainsi, grâce à des mesures spectroscopiques à basse température, il a été démontré⁷⁶ qu'un contact formé par un seul atome d'Al conduisait par 3 canaux, (correspondant à trois orbitales). La valeur de chacun de ses canaux de transmission peut être mesurée par cette technique.

L'Au, que nous avons étudié au cours de ce travail est un cas extrêmement simple. Le nombre de canaux de transmission est de 1 par atome de section dans la contact et la valeur du coefficient de transmission vaut ~ 1 . La conductance d'un contact ayant un seul atome de section est donc G_0 .

Annexe 4 : Algorithme d'identification des plateaux de conductance

Un peu technique, cette annexe est nécessaire tant les conclusions des publications peuvent dépendre des choix de tri, rarement explicités...

Nous présentons dans cette annexe les principales étapes d'identification des plateaux de conductance sur une courbe $G(z)$ effectuée par notre algorithme.

Comme nous l'avons dit (section II.3), pour isoler les plateaux, nous avons choisi de repérer les sauts abrupts de conductance. L'outil de base est l'histogramme d'une courbe $G(z)$. Un saut de conductance s'y traduit par une probabilité nulle d'obtenir certaines conductances. Afin de s'affranchir des problèmes de bruit (et, aussi, d'un sur-échantillonnage), l'histogramme de chaque courbe est convolué par une fenêtre rectangulaire. La largeur de cette fenêtre est réglable. Nous l'avons fixé à 15% de G_0 .ⁱ C'est une valeur arbitraire. Nous avons vérifié que nos résultats statistiques n'étaient que marginalement affectés par d'autres choix de largeur de fenêtre (de $10\%G_0$ à $20\%G_0$).

Prenons comme exemple la courbe $G(z)$ de la figure A4.1.

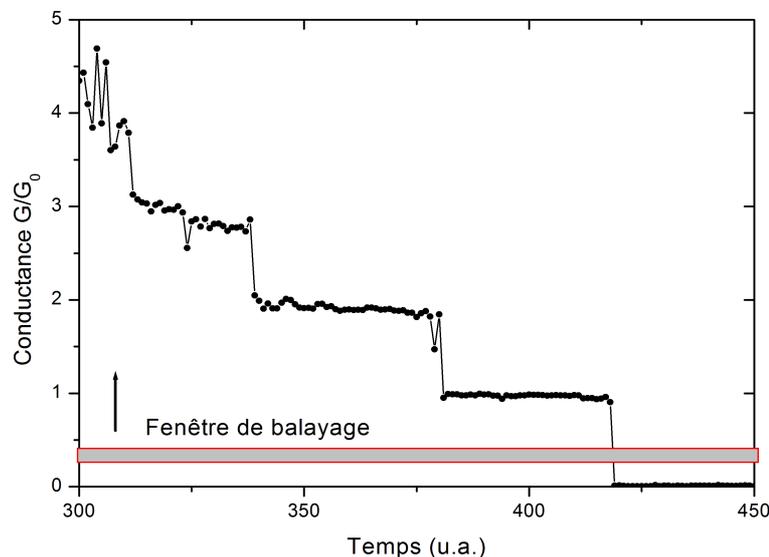


Figure A4.1 : Courbe $G(z)$ typique. Nous avons choisi une fenêtre de conductance d'une largeur $15\%G_0$ pour "balayer" cette courbe. Elle permettra de construire l'histogramme de la $G(z)$.

ⁱ Pour ne pas provoquer d'artefact numérique, il est conseillé de toujours travailler avec un multiple entier du pas de digitalisation. Y compris pour les histogrammes ordinaires. Les $0,15G_0$ correspondent, plus exactement, à 512 digits.

Annexe 4 : Algorithme d'identification des plateaux de conductance

A partir de cette $G(z)$, l'histogramme convolué est calculé. Il est représenté figure A4.2.

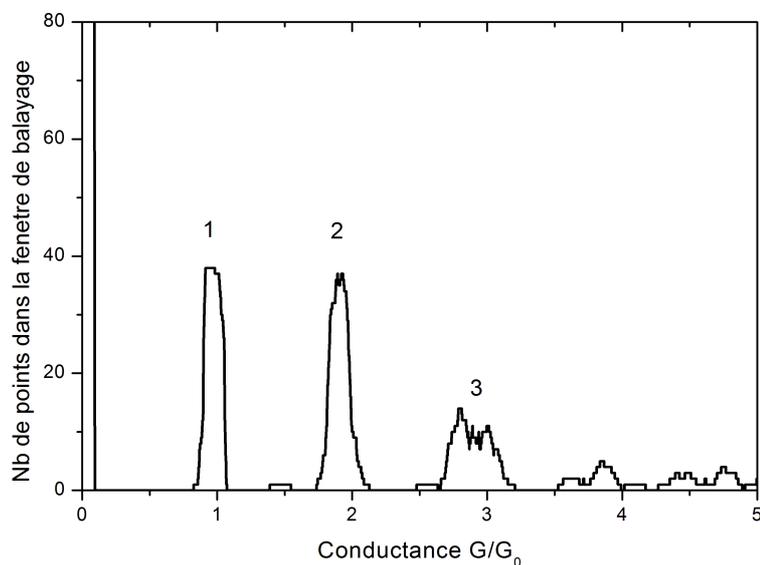
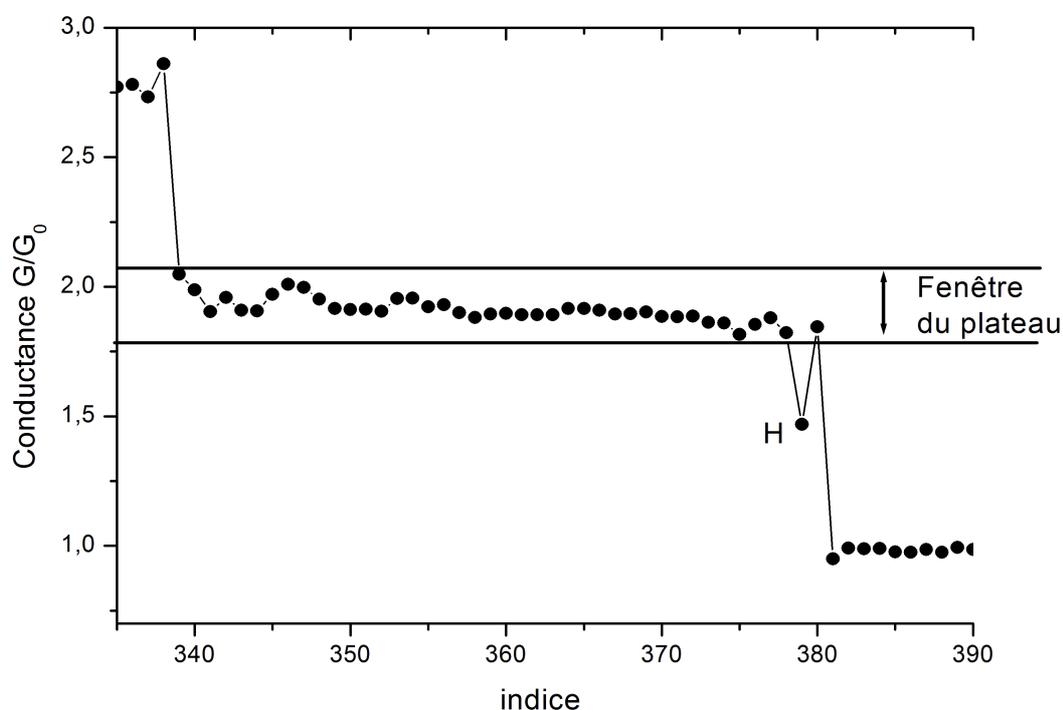


Figure A4.2 : Histogramme de la $G(z)$ de la figure A4.1 convolué par une fenêtre de largeur $0,15G_0$. Les pieds des pics définissent "la fenêtre du plateau".

Une série de pics, séparés par des zéros (contrairement aux histogrammes d'un ensemble de courbes) apparaît. Ces pics correspondent aux différents plateaux. Les pieds d'un pic permettent de déterminer la valeur minimale et la valeur maximale des conductances contribuant à ce plateau. On repère ensuite les indices (abscisses) de ces conductances et on décide que tous les points successifs situés entre l'abscisse minimale et l'abscisse maximale "font partie" de ce plateau.ⁱ Dans l'exemple de la figure A4.3 (qui est l'un des plateaux de la $G(z)$ représentée en A4.1), le point H est inclus dans notre définition du plateau.

ⁱ Pour parler de plateau, nous avons décidé qu'il devait avoir au moins trois points dans la fenêtre.

Annexe 4 : Algorithme d'identification des plateaux de conductance



Notre algorithme respecte ainsi l'allure du plateau de conductance, en conservant toutes les informations susceptibles de traduire un processus physique, tel que les petites fluctuations de conductance. Un travail similaire est effectué pour chacun des pics de l'histogramme. Les plateaux extraits sont donnés figure A4.4a.

Le reste relève du marginal puisqu'il ne concerne qu'un tout petit pourcentage des cas. Il existe évidemment des situations où l'allure du plateau est si "erratique" qu'il n'est plus identifiable. Nous avons éliminé les plateaux lorsque plus de 10% des points sont hors de la fenêtre (points de type H). Moins de 1% des plateaux sont écartés par ce critère.

La figure A4.4 donne quelques exemples d'identification des plateaux par notre algorithme. Notons que l'algorithme, plus simple mais aussi plus arbitraire, souvent mentionné dans la littérature qui consiste à choisir *a priori* certaines fenêtres de conductance autour des valeurs entières de G_0 tronquerait les plateaux (notamment les "penchés") et pourrait conduire à des erreurs qualitatives ou statistiques.

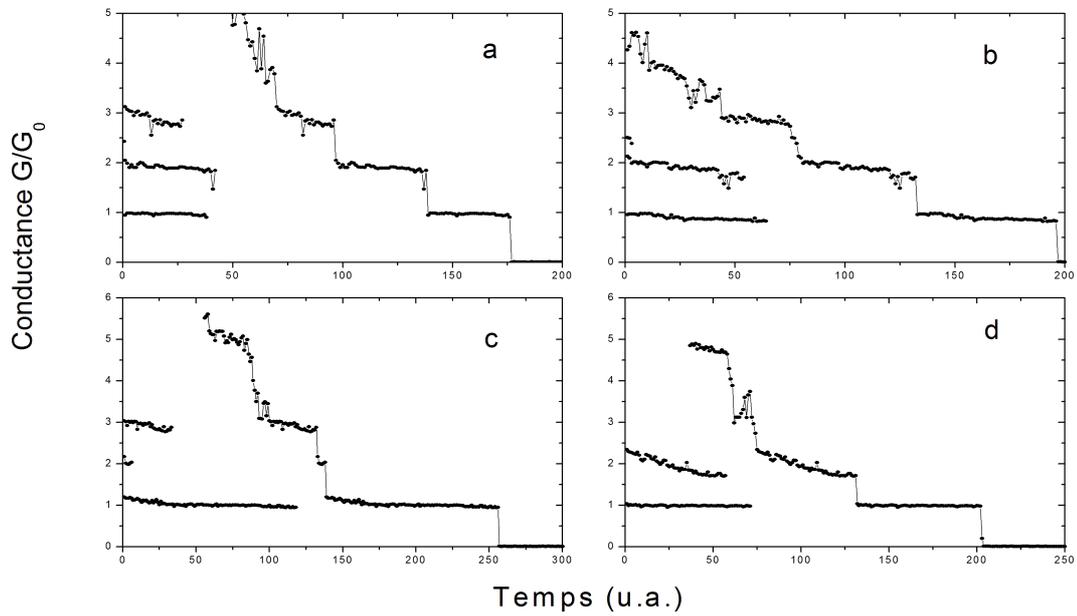


Figure A4.4: Quelques exemples de courbes $G(z)$ traitées par notre algorithme. On distingue la courbe $G(z)$ (en continu) et, à partir de l'axe des ordonnées, les plateaux extraits de ces mêmes courbes par l'algorithme. Dans ces exemples, l'identification est limitée aux trois premiers plateaux.

Annexe 5 : MCBJ

1 Principe

En 1985 Moreland et Ekin²³ ont introduit une jonction brisée pour étudier le courant tunnel après rupture d'un contact. Les principaux éléments sont illustrés sur la figure A5.1.

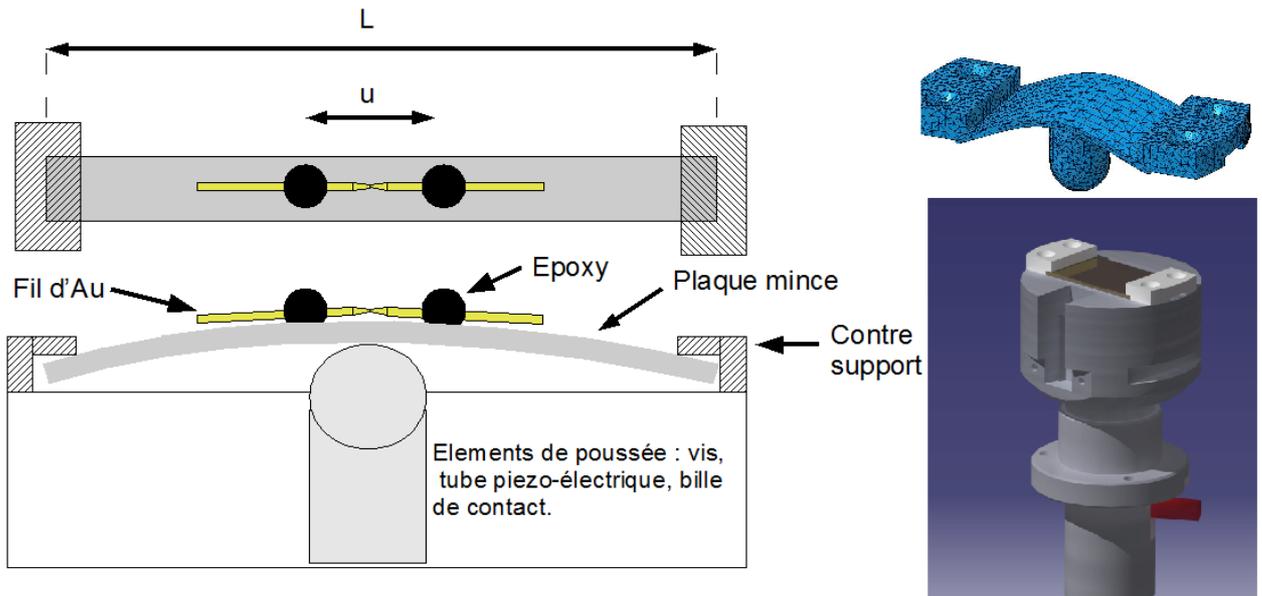


Figure A5.1: Principaux éléments d'une MCBJ (à gauche). Un fil d'Or entaillé en son milieu est collé sur une plaque élastique prise dans un système de flexion trois points. Sous l'effet de la poussée mécanique communiquée à la bille de contact, la plaque fléchit et les deux points de colle (époxy) s'éloignent en étirant, jusqu'à rupture, la constriction. À droite deux vues du système développé au laboratoire.

Un fil d'Or d'une centaine de microns de diamètre est fixé par deux gouttes d'époxy sur une plaque élastique. Cette plaque est elle même montée dans un système de flexion trois points utilisant une céramique piézoélectrique en série avec une vis. La déformation de la plaque par le système de flexion va mettre le fil en traction. On peut poursuivre cette traction jusqu'à briser le fil. On obtient alors deux électrodes d'Or nanométriques par leur séparation et par leur taille. On module alors la distance entre les deux électrodes en modulant la tension électrique appliquée au piézoélectrique. Il y a un effet de démultiplication. C'est à dire qu'une variation de flèche de la plaque élastique va se traduire par une variation beaucoup plus faible de la distance interélectrodes. Ce coefficient multiplicatif dépend des paramètres géométriques (u distance entre les gouttes d'époxy, L et h longueur et épaisseur de la plaque) :

$$R = 3uh/L^2$$

Numériquement ce rapport est de l'ordre de 10^{-2} dans le cas de notre MCBJ à fil d'Or (boucle mécanique de taille millimétrique) mais peut être abaissé de plusieurs ordres de grandeur dans le cas d'une MCBJ (boucle mécanique de taille micrométrique) préparée (sur le même type de support) par les techniques de lithographie.^{121,122}

Plus ce coefficient est petit moins la distance inter-électrodes est sensible aux vibrations extérieures (car elles sont elles-mêmes réduites par ce rapport). On voit donc qu'il est important de réduire au maximum la distance entre les points de colle afin de réduire la boucle mécanique du système.

2 Détails techniques de notre MCBJ

Le MCBJ que nous avons choisi de développer (figure A5.2) reprend les principes généraux exposés par Moreland et Erkin²³. Son développement s'est poursuivi pendant toute la thèse (et aujourd'hui encore) grâce à la contribution de différents chercheurs et stagiaires¹²³.

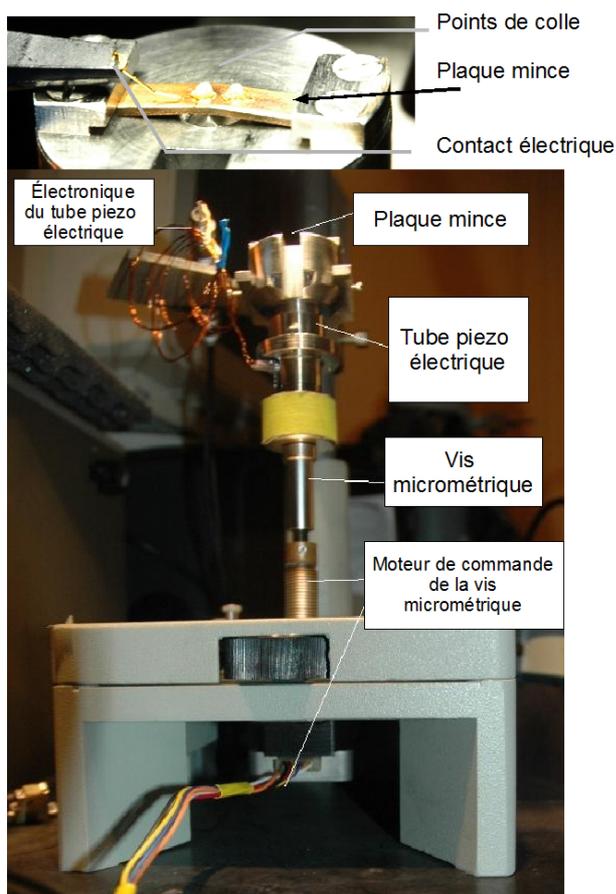


Figure A5.2 : Photo de notre MCBJ. Une plaque de bronze phosphoreux, présentant un fil d'or collé par deux points de colle est disposé dans le banc de flexion trois points.

2 Détails techniques de notre MCBJ

Le coeur est un fil d'Au de 250 μ m de diamètre. Ce fil est suspendu entre deux points de colle (Epoxy, Polytec) séparés millimétriquement, qui le maintiennent sur une plaque de bronze phosphoreux connu pour son élasticité. La plaque (0,8 mm d'épaisseur et 2 mm de largeur) est insérée dans un banc de flexion trois points qui va permettre d'écarter les points de colle l'un de l'autre. Le fil, préalablement aminci entre les deux points de colle, va rompre et constituer notre jonction brisée. La flexion de la plaque est contrôlée par deux dispositifs en série: un moteur pas à pas actionne une vis micrométrique (un pas = 1,25 micron) qui appuie sur la plaque par l'intermédiaire d'une céramique piézo-électrique précontrainte. Cette dernière peut être dilatée de 30 microns.

Le contrôle du tube piézo électrique est le même que celui utilisé sur les STM-BJ "maison" (cf. annexe 2). Contrairement à la majeure partie des expériences avec les STM-BJ, la régulation est ici assurée par le système que nous avons développé.

L'un des intérêts de ce dispositif est que, beaucoup plus rigide et beaucoup moins sujet à la dérive thermique qu'un STM-BJ, il doit permettre d'explorer des vitesses d'étirement bien plus faibles qu'avec un STM-BJ. Des premières expériences tant avec des fils d'Au qu'avec des molécules ont été effectuées au cours des stages de S.Homri¹²⁴ encadrée par N. Candoni.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- 1 Albrecht T, Kornyshev A, Bjørnholm T. Editeurs invités. (2008) Préface *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 370301
- 2 Aviram A & Ratner M A. (1974). *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- 3 Xu B, Tao NJ. (2003). *Science* **301** 1221
- 4 Salomon A, Cahen D, Lindsay S, Tomfohr J, Engelkes VB, Frisbie CD. (2003). *Adv. Mater.* **15** 1881
- 5 Frank S, Poncharal P, Wang ZL, de Heer WA. (1998). *Science* **280** 1744
- 6 Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H. (2006). *Nano Lett.* **6** 96
- 7 Dunlap D, Garcia R, Schabtach E, Bustamante C. (1993). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **90** 7652
- 8 Porath D, Bezryadin A, de Vries S, Dekker C. (2000). *Nature* **403** 635
- 9 Fink H, Schoenenberger C. (1999). *Nature* **398** 407
- 10 Ulman A. (1996). *Chem. Rev.* **96** 1533
- 11 Akkerman HB, de Boer B. (2008). *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 013001
- 12 Li CZ, He HX, Bogozzi A, Bunch JS, Tao NJ. (2001). *Appl. Phys. Lett* **76** 1333
- 13 Kergueris C, Bourgoin JP, Palacin S, Esteve D, Urbina C, Magoga M, Joachim C. (1999). *Phys. Rev. B.* **59** 12505
- 14 Agrait N, Yeyati AL, van Ruitenbeek JM. (2003). *Phys. Report.* **377** 81
- 15 Xiao X, Xu B, Tao N. (2004). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43** 6148
- 16 Xu B, Li X, Xiao X, Sakaguchi H, Tao N. (2005). *Nano Lett.* **5** 1491
- 17 Xu B, Zhang P, Li X, Tao NJ. (2004). *Nano Lett.* **4** 1105
- 18 Holmlin RE *et al.* (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5075
- 19 York R L, Nguyen PT, Slowinski K. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125** 5948
- 20 Slowinski K, Chamberlain RV, Miller CJ, Majda M. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* **119** 11910
- 21 Wold DJ, Frisbie CD. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5549
- 22 Weiss PS, Bumm LA, Dunbar TD, Burgin TP, Tour JM, Allara DL. (1998). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **852** 145

Références bibliographiques

- 23 Moreland J, Ekin JW.(1985). *J. Appl. Phys.* **58** 3888
- 24 Costa-Krämer JL, García N, García-Mochales P, Serena PA, Marqués MI, Correia A. (1997). *Phys. Rev. B* **55** 5416
- 25 Gimzewski JK, Moller R.(1987). *Physica B* **36** 1284
- 26 Scheer E, Agrait N, Cuevas JC, Levy Yeyati A, Ludoph B, Martin-Rodero A, Rubio Bollinger G, van Ruitenbeek JM, Urbina C. (1998). *Nature* **394** 154
- 27 Xu BQ, Xiao XY, Tao NJ. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125** 16164
- 28 van Wees BJ, van Houten HH, Beenakker CWJ, Williamson JG, Kouwenhoven LP, van der Marel D, Foxon CT. (1988). *Phys. Rev. Lett.* **60** 848
- 29 Landauer R, Spatial variation of currents and Fields due to localized scatterers in metallic conduction. (1957). *IBM J. Res.Dev.* **1** 223
- 30 Gai Z, He Y, Yu HB and Yang WS. (1996). *Phys. Rev. B* **53** 10425
- 31 Sirvent C, Rodrigo JG, Agrait N and Vieira S. (1996). *Physica B.* **218** 238
- 32 Agrait N, Untiedt C, Rubio-Bollinger G, Vieira S. (2002). *Phys. Rev. Lett.* **88** 216803
- 33 Agrait N, Untiedt C, Rubio-Bollinger G, Vieira S. (2002). *Chem. Phys.* **281** 231
- 34 Raman CV, *The molecular scattering of light.* (1930). *Nobel Lectures: Physics.* 1922-1941. 267
- 35 Christian Colliex. *La Microscopie Électronique.* (1998). Presses universitaires de France. Chapitre 6. ISBN : 978-2-1304-8665-7
- 36 Langan JD and Hansma PK. (1975). *Surf. Sci.* **52** 211
- 37 Stipe BC, Rezaei MA, Ho W.(1998). *Phys. Rev. Lett.* **82** 1724
- 38 Downes A, Taylor ME, Welland ME. (1998). *Phys. Rev. B* **57** 6706
- 39 Berndt R, Gimzewski JK, Johansson P. (1991). *Phys. Rev. Lett.* **67** 3796
- 40 Gimzewski JK, Sass JK, Schlittler RR, Schott R. (1989). *Europhys. Lett.* **8** 435
- 41 Gimzewski JK, Reihl B, Coombs JH, Schlittler RR. (1988). *Z. Phys. B – Condensed Matter* **72** 497
- 42 Downes A, Ph.Dumas Ph, Welland M. (2002). *Appl. Phys. Lett* **81** 1252
- 43 Schull G, Néel N, Johansson P and Berndt R. (2009). *Phys. Rev. Lett.* **102**, 057401

Références bibliographiques

- 44 Ulrich J, Esrail D, Pontius W, Venkataraman L, Millar D and Doerr LH. (2006). *J. Phys. Chem. B* **110** 2462
- 45 Lörtscher E, Weber HB and Riel H.(2007). *Phys. Rev. Lett* **98** 176807
- 46 González M T, Wu S, Huber R, Van der Molen S J, Schönenberger C, Calame M.(2006). *Nano Lett.* **6** 2239
- 47 Martin CA, Ding D, Herre S J van der Zant, Jan M van Ruitenbeek. (2008). *New Journal of Physics* **10** 065008
- 48 Li X, He J , Hihath J, Xu B, Lindsay SM, Tao N. (2006) *J. Am.Chem. Soc* **128** 2135
- 49 Zhou XS, Chen ZB, Liu SH, Jin S, Liu L, Zhang HM, Xie ZX, Jiang YB, Mao BW.(2008). *J. Phys. Chem. C* **112** 3935
- 50 Nishikawa A, Tobita J, Kato Y, Fujii S, Suzuki M, Fujihira M. (2007).*Nanotechnology* **18** 424005
- 51 Leoni T, Zoubkoff R, Homri S, Candoni N, Vidakovic P, Ranguis A, Klein H, Saúl A, Dumas Ph. (2008) *Nanotechnology* **19** 355401
- 52 Jang SY, Reddy P, Majumdar A, Segalman RA. (2006).*Nano Lett.* **6** 2362
- 53 Xiao X, Xu B, Tao N. (2004). *Nano Lett.* **4** 267
- 54 Suzuki M, Fujii S, Fujihira M .(2006). *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 2041
- 55 Haiss W, Nichols RJ, van Zalinge H, Higgins SJ, Bethell D, Schiffrin DJ. (2004).*Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 4330
- 56 Cui XD, Primak A, Zarate X, Tomfohr J, Sankey OF, Moore AL, Moore TA, Gust D, Harris G, Lindsay SM. (2001) *Science* **294** 571
- 57 Tsutsui M, Teramae Y, Kurokawa S, Sakai A. (2006). *Appl. Phys. Lett.* **89** 163111
- 58 Quek SY, Kamenetska M, Steigerwald ML, Choi HJ, Louie SG, Hybertsen MS, Neaton NB, Venkataraman L. (2009). *Nature nanotechnology* **10** 230
- 59 Ce travail
- 60 Imry Y, Landauer R (1999) *Rev. Mod. Phys.* **71** 306
- 61 Mujica V, Nitzan A, Datta S, Ratner MA, Kubiak CP. (2003). *J. Phys. Chem. B* **107** 91
- 62 Emberly E. G, Kirczenow G. (1998). *Phys. Rev. B* **58** 10911
- 63 Stokbro K, Taylor J, Brandbyge M, Mozos J. L, Ordejon P. (2003). *Comput.Mater. Sci.* **27** 151

Références bibliographiques

- 64 Basch H, Cohen R, Ratner MA. (2005). *Nano Lett.* **5** 1668
- 65 Muller KH. (2006). *Phys. Rev. B* **73** 045403
- 66 HuYB, Zhu Y, Gao HJ, Guo H. (2005). *Phys. Rev. Lett.* **95** 156803
- 67 Muller CJ, van Ruitenbeek JM, de Jongh LJ. (1992). *Phys. Rev. Lett.* **69** 140
- 68 Agrait N, Rodrigo JG, Vieira S. (1993). *Phys. Rev. B* **47** 12345
- 69 Pascual JI, J. Mendez J, Gomez-Herrero J, Baro AM, Garcia N, Thien Binh V. (1993) *Phys. Rev. Lett.* **71** 1852
- 70 J.M. Krans JM, C.J. Muller CJ, I.K. Yanson IK, Govaert ThCM, Hesper R, van Ruitenbeek JM (1993) *Phys. Rev. B* **48** 14721
- 71 Olesen L, Legsgaard E, Stensgaard I, Besenbacher F, SchiHtz J, Stoltze P, Jacobsen KW, Norskov JK. (1994). *Phys. Rev. Lett.* **72** 2251
- 72 Todorov TN, Sutton AP. (1993). *Phys. Rev. Lett.* **70** 2138
- 73 Rubio G, Agrait N, Vieira S. (1996). *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302
- 74 Olesen L, Legsgaard E, Stensgaard I, Besenbacher F, Schiötz J, Stoltze P, Jacobsen KW, Norskov JK. (1995). *Phys. Rev. Lett.* **74** 2147
- 75 Torres JA, Pascual JI, Saenz JJ. (1994). *Phys. Rev. B*, **49** 16581
- 76 Scheer E, Joyez P, Esteve D, Urbina C, Devoret MH, (1997) *Phys. Rev. Lett.* **78** 3535
- 77 Cuevas JC, Yeyati AL, Martin-Rodero A. (1998). *Phys. Rev. Lett.* **80** 1066
- 78 Landauer R. (1970). *Phil. Mag.* **21** 863
- 79 Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K. (1998). *Nature* **395** 780
- 80 Yanson AI, Bollinger GR, van den Brom HE, Agrait N, van Ruitenbeek. JM (1998) *Nature* **395** 783
- 81 Untiedt C, Yanson AI, Grande R, Rubio-Bollinger G, Agrait N, Vieira S, van Ruitenbeek JM. (2002). *Phys. Rev. B* **66** 85418
- 82 Lang ND. (1997). *Phys. Rev. Lett.* **79** 1357
- 83 Smit RHM, Untiedt C, Rubio-Bollinger G, Segers RC, van Ruitenbeek JM. (2003). *Phys. Rev. Lett.* **91** 76805
- 84 Itakura K, Yuki K, Kurokawa S, Yasuda H, Sakai A. (1999). *Phys. Rev. B* **60** 11163

Références bibliographiques

- 85 Kiguchi M, Konishi T, Murakoshi K .(2006). *Phys. Rev. B* **73** 125406
- 86 Rodrigues V, Fuhrer T, Ugarte D (2000) *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124
- 87 Dreher M, Pauly F, Heurich J, Cuevas J C, Scheer E and Nielaba P (2005) *Phys. Rev. B* **72** 075435
- 88 Tsutsui M, Shoji K, Taniguchi M and Kawai T. (2008). *Nano Lett.* **8** 345
- 89 R.Zoubkoff et A.Saül en préparation
- 90 da Silva EZ, Novaes FD, da Silva AJR, Fazzio A. (2004). *Phys. Rev. B* **69** 115411
- 91 Cuevas JC, Levy Yeyati A, Martin-Rodero A, Rubio Bollinger G, Untiedt C, Agrait N. (1998). *Phys. Rev. Lett.* **81** 2990
- 92 Ludoph B, van Ruitenbeek JM. (2000). *Phys. Rev. B* **61** 2273
- 93 Halbritter A, Csonka SZ, Mihaly G, Jurdik E, Kolesnychenko OY, Shklyarevskii OI, Speller S, van Kempen H. (2003). *Phys. Rev. B* **68** 035417
- 94 Jelinek P, Perez R, Ortega J, Flores F. (2006). *Phys. Rev. Lett.* **96** 046803
- 95 Erts D, Olin H, Ryen L, Olssen E, Tholen A. (2000). *Phys. Rev. B* **61** 12725
- 96 Girardin C, Coratger R, Pechou R, Ajustron F, Beauvillain J. (1996). *Journal de Physique III* **6** 661
- 97 Marchenkov A, Dai Z, Zhang C, Robert NB, Landman U. (2007). *Phys. Rev. Lett.* **98** 046802
- 98 van den Brom H, Yanson AI, van Ruitenbeek JM. (1998). *Physica B* **252** 69
- 99 Treglia G, Desjonquères MC. (1985). *Journal de Physique* **46** 987 et références citées.
- 100 Bürki J, Stafford CA, Stein DL. (2005). *Phys. Rev. Lett.* **95** 090601
- 101 Todorov TN, Hoekstra J, Sutton AP. (2001). *Phys. Rev. Lett.* **86** 3606
- 102 Huang Z, Chen F, Bennett PA, Tao NJ. (2007). *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13225
- 103 Vélez P, Dassie SA, Leiva EPM. (2008). *Chem. Phys. Lett.* **460** 261
- 104 Shiota T, Mares AI, Valkering AMC, Oosterkamp TH, van Ruitenbeek JM. (2008). *Phys. Rev. B* **77** 125411
- 105 Rubio-Bollinger G, Bahn SR, Agrait N, Jacobsen KW, Vieira S. (2001). *Phys. Rev. Lett.* **87** 026101

Références bibliographiques

- 106 van den Brom HE, Ph.D. Thesis, Universiteit Leiden, The Netherlands.(2000). Cité dans la référence 14(Agrait N, Yeyati AL, van Ruitenbeek JM. (2003). *Phys.Report.* **377** 81) .fig 73 p.218
- 107 Tsutsui M, Kurokawa S, Sakai A. (2007). *Appl.Phys.Lett.* **90** 133121
- 108 Todorov TN. (1998).*Philos. Mag.* B **77** 965
- 109 Simmons JG. (1963). *J. Appl. Phys.* **34** 1793
- 110 Dumas Ph, Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II (1988).
- 111 Klein H, Blanc W, Pierrisnard R, Fauquet C, Dumas P. (2000). *Eur. Phys. J. B* **14** 371
- 112 Dürig U, Novotny L, Michel B, Stalder A. (1997). *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3814
- 113 Syrykh C, Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II (1995).
- 114 Gu M, Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II (1993).
- 115 Guaino P, Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II (2001).
- 116 Downes A, Guaino Ph, Ph. Dumas Ph.(2002). *Appl. Phys. Lett.* **80** 380
- 117 Webb RA, Washburn S, Umbach CP, Laibowitz RB. (1985). *Phys. Rev. Lett.* **54** 2696
- 118 Ladieu F, Mailly D, Sanquer M.(1993). *Journal de Physique I* **3** 2321
- 119 Sharvin YV. (1965).Sov. Phys.-JETP **21** 655
- 120 Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S. (1985). *Phys Rev B.* **31** 6207
- 121 Zhou C, Muller CJ, Deshpande MR, Sleight JW, Reed MA. (1995). *Appl. Phys. Lett.* **67** 1160
- 122 Kergueris C,Thèse de doctorat Université, Paris XI Orsay (1998).
- 123 Makarenko I, *Ioffe Institut St Petersburg*, Candoni N, *CINaM Marseille*, Homri S. *CINaM Marseille*, Baudez H.
- 124 Homri S , Rapport de stage master II , Université de la Méditerranée Aix-Marseille II 2007.