

Aix-Marseille Université

Numéro d'ordre :

THÈSE

Pour obtenir le grade de :

**Docteur en Science des matériaux, Physique, Chimie et
Nanoscience d'Aix-Marseille Université**

**Etude expérimentale de contacts métalliques et
moléculaires ponctuels : de l'objet individuel aux
statistiques**

Présenté par :

Monzer ALWAN

À soutenir 25 Octobre 2012 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs : M. Christian MARLIERE – Géosciences UMR 5243 - Montpellier
M. Yves LASSAILLY – Ecole Polytechnique - Grenoble

Examineurs : M. Nicolas BATTAGLINI – ITODYS, Bât. Lavoisier -Paris

Directeurs de thèse : M. Hubert KLEIN – CiNaM Marseille UMR 7325
Mme. Nadine CANDONI – CiNaM Marseille UMR 7325

Préparée au Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille CiNaM-CNRS

(UMR 7325) Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9

*Etude expérimentale de contacts
métalliques et moléculaires ponctuels :
de l'objet individuel aux statistiques*

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord le directeur du laboratoire Claude Henry pour m'avoir chaleureusement accueilli au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM). Je remercie très sincèrement Hubert Klein, mon directeur de thèse qui m'a intégré au sien du groupe Sources et Sondes Ponctuelles (SSP) au CINaM et qui m'a encadré avec enthousiasme et responsabilité en alliant rigueur scientifique et humour, et ce malgré ses nombreuses charges. J'ai sincèrement apprécié de travailler avec lui et je suis reconnaissant pour le temps qu'il m'a consacré, pour le bagage scientifique qu'il m'a communiqué et technique et toutes les opportunités qu'il m'a données au cours de cette thèse.

Je remercie également Nadine Candoni, ma co-directrice qui m'a accueilli toujours avec son grand sourire, ses discussions enrichissantes et son travail de réflexion sur l'analyse de nos données, sans oublier son soutien et encouragements inconditionnels durant ma thèse.

Mes sincères remerciements vont également à Philippe Dumas qui m'a accepté dans son groupe. Je le remercie solennellement pour m'avoir fait profiter de ses avis constructifs, de sa culture scientifique qui m'a permis de mettre en relief des résultats expérimentaux selon des concepts théoriques et pour les mots justes qu'il a su trouver pour recadrer les événements.

Je remercie également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à mes travaux de thèse ; je tiens à remercier tout particulièrement M. Yves Lassailly et M. Christian MARLIERE qui ont accepté aimablement d'être les rapporteurs de ce mémoire et y apporter leurs commentaires et suggestions avisés.

Je souhaite évidemment remercier l'ensemble des autres membres du SSP pour leur aide et le soutien scientifique qu'ils m'ont apportés tout au long de ces années de thèse, en particulier Laurent Lapena, Evelyne Salançon, Alain Degiovanni, Zoubida Hammadi, Aude Lereu, Stéphane Veessler et le directeur du département Roger Morin.

D'autre part, je suis très reconnaissant à Alain Ranguis de m'avoir permis de travailler sur le Microscope à effet tunnel (STM) et pour ses précieux conseils. Ma reconnaissance va également à Philippe Bindzi, Brice Détailléur, Thirou Bactivelance, Mehdi Lagaise, et Francis Quintric, et à tout le personnel des services communs pour leur aide et leur gentillesse durant ces trois années.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de gestion et d'administration : Mesdames Dominique Destre, Michèle Poyet, Valérie Juvéanal, Sophie Gibault, Delphine Simon et Véronique Cosquer pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je ne saurais finir sans avoir une pensée amicale pour les collègues du laboratoire : Vasile Heresanu, Andres Saul, Romain Jeannette, Nabil Rochdi, Fabien Rosier et Stefano Curiotto, ainsi que pour l'ensemble des stagiaires, thésards ou post-docs grâce à eux je garderai un excellent souvenir des ces trois années. En particulier je tiens à remercier Nabil Rochdi pour l'aide et les précieux conseils qu'il m'a donnés.

Je teins aussi à remercier, Ahmad Ahmad, Racha Elzein, Frédéric Harb, Wael Tarhini, Dina Merhi, Tuan Minh Dau, Giang le, Phuong-Luong, Omar Abbas, Mohammed Ali Zrir, Loïc Assaud, Jonathan Perrin. Je remercie également le reste du personnel du laboratoire qui a participé à la bonne réussite de mon séjour.

Je remercie évidemment mes parents de m'avoir soutenu, de m'avoir encouragé, d'avoir toujours été présents quand il fallait, je suis fier de leur faire honneur en arrivant là où j'en suis aujourd'hui.

Enfin, je remercie chaleureusement et sans limite ma tendre et chère Samar de m'avoir supporté, de m'avoir écouté, de m'avoir tant apporté et aussi pour tout ce qu'elle m'apportera encore et encore.

A ma tendre chérie

A Samar

Préambule

A posteriori, en science, il y a des concepts qui s'avèrent surprenants de simplicité. Le transport balistique dit de Landauer [50] est de ceux là. S'il choque au premier abord, c'est d'abord que nous avons été élevés dans un monde dominé par le transport diffusif, plus complexe.

Une fois franchie la barrière de la première mise en évidence expérimentale souvent complexe (gaz bidimensionnel d'électrons), [60], ce concept peut ensuite être illustré dans des dispositifs plus épurés comme des jonctions brisées trouvant des applications au laboratoire [37] et en salle de TP [53].

Les contacts atomiques ponctuels, qui mettent en exergue ce concept, ont historiquement été développés pour étudier à très basse température, le transport balistique dans les jonctions métalliques [1]. Vingt ans après les débuts, on pourrait croire le sujet épuisé. En fait il n'en est rien car ces dispositifs expérimentaux ont permis de révéler d'autres phénomènes à l'échelle nano. Nous pensons en particulier à deux champs disciplinaires : l'électronique moléculaire [62] et la nano-mécanique [21]. Ces techniques de jonctions brisées sont utilisables dans les conditions ambiantes et ouvrent de nombreuses possibilités.

A partir de développements instrumentaux de dispositifs de jonctions brisées, cette thèse contribue à ces études et ouvre des pistes d'évolution. En particulier, nous montrerons que ces contacts sont éphémères, que leur durée de vie dépend de leur sollicitation mécanique et que, si la mesure de la conductance de la molécule unique est possible, la stabilité observée est à considérer avant d'envisager des applications.

Après une première partie décrivant les concepts, le chapitre 2 présente l'essentiel des matériels et méthodes. Les résultats apparaissent et sont discutés dans le chapitre 3. Il a également été décidé de présenter en annexe un certain nombre de points non indispensables à une première lecture du manuscrit.



Table des matières

Préambule.....	3
Table des matières	8
Chapitre 1 : Introduction et motivations.....	12
Résumé du chapitre 1	13
I. Introduction et motivations.....	14
I.1 Contacts ponctuels métalliques et moléculaires : état de l'art.....	14
1.1.1 Conductance d'un canal de conduction balistique idéal connectant deux électrodes macroscopiques : notion de résistance de contact	16
1.1.1.1 Théorie du point de contact.....	16
1.1.1.2 Transport balistique et calcul de la conductance pour un conducteur balistique	17
1.1.2 Généralisation à un canal de conduction de transmission T (métal, molécules).....	20
1.1.2.1 Cas des contacts métalliques.....	20
1.1.2.2 Cas particulier de l'or.....	22
1.1.2.3 Cas des contacts moléculaires.....	24
I.2 Du STM-BJ à la MCBJ : vers plus de flexibilité expérimentale	25
1.2.1 Microscope à effet tunnel.....	25
1.2.2 Jonction brisée par microscopie à effet tunnel (STM-BJ)	26
1.2.3 Jonction Brisée Contrôlée Mécaniquement (MCBJ).....	26
1.2.4 Mesure de la conductance d'une molécule unique	27
Chapitre 2 Matériaux et méthodes.....	31
Résumé du chapitre 2	32
I Principe de fabrication d'un contact ponctuel par rupture d'une constriction métallique	33
II Instruments utilisés.....	34
II.1 Jonction brisée par un microscope à effet tunnel (STM-BJ)	34
11.1.1 Principe.....	34
11.1.1.1 Courant tunnel.....	34
11.1.1.2 Principe de fonctionnement de la jonction brisée par microscope à effet tunnel	38
II.2 Jonction brisée contrôlée mécaniquement (MCBJ)	40
11.2.1 Principe du fonctionnement.....	40
11.2.2 Description de notre dispositif.....	42
II.3 Avantages et inconvénients spécifiques.....	43
III Développements instrumentaux spécifiques	44
III.1 Caractéristiques du système de commande	44
III.2 Convertisseurs courant / tension.....	44

III.3	Logiciel de commande et d'acquisition	47
III.3.1	Bloc de régulation	47
III.3.2	Logiciel de commande et carte d'entrée / sortie.....	48
III.4	Fabrication des pointes et préparation des plaques échantillons pour MCBJ.....	49
III.4.1	Attaque chimique des pointes STM.....	49
III.4.2	Préparation de l'échantillon [STM]	50
III.4.3	Préparation de la plaque échantillon [MCBJ]	50
Chapitre 3 Résultats et discussions		53
Résumé du chapitre 3		54
I	Conductance d'un contact ponctuel métallique ou moléculaire en MCBJ.....	56
I.1	Enregistrement d'une trace $G(z)$.....	56
I.1.1	Sur un contact métallique.....	56
I.1.2	Mesure de la conductance d'une molécule de 4-4' bipyridine en STM-BJ.....	58
I.2	Analyse statistique sur plusieurs expériences	60
I.2.1	Histogramme des conductances d'un contact métallique ou moléculaire	60
I.2.2	Description de l'algorithme d'identification des plateaux de conductances.....	63
II.	Etude statistique de la durée de vie des contacts	67
II.1	Méthode d'analyse	68
II.1.1	Mise en évidence des erreurs d'estimation de la vitesse d'élongation.....	70
II.2	Influence de la vitesse d'élongation sur la durée de vie des contacts	72
II.3	Mécanisme de rupture	78
II.4	Conditions optimales de formation des contacts	82
III.	Etudes préliminaires sur une molécule	84
III.1	Mesure de la conductance d'une molécule unique d'octanedithiol en STM	84
Conclusion générale et perspectives		91
Références bibliographiques.....		95
Annexes		100
I.	Annexe du chapitre 1.....	100
I.1	Mesure de la conductance d'une molécule unique	100
II.	Annexes du chapitre 2.....	102
II.1	Facteur de démultiplication	102
II.2	: Fonction de transfert de l'amplificateur logarithmique	104
III.	Annexes du chapitre 3.....	108
III.1	Filtrage et analyse des courbes $I(t)$	108
III.1.1	Problématique	108
III.1.2	Résultat du filtrage	109
III.1.3	Implémentation matlab de l'algorithme l1-pwc	110





Chapitre 1 : Introduction et motivations

Résumé du chapitre 1

Dans ce premier chapitre, nous développerons les considérations qui ont motivé le choix du dispositif de la jonction brisée contrôlée mécaniquement et son intérêt pour la mesure de conductance d'une molécule unique.

Dans un premier, nous ferons un petit rappel concernant le contact métallique afin d'expliquer pourquoi nous nous intéressons au contact de taille atomique. Ainsi, nous introduirons la théorie du contact ponctuel et les paramètres fondamentales qui interviennent, à savoir le libre parcours moyen, la longueur d'onde de Fermi et le diamètre du contact. Nous expliquerons les différences de régime de conduction entre un conducteur de dimensions macroscopiques (régime diffusif) et de dimensions nanoscopiques (régime balistique). Nous détaillerons alors théoriquement le conducteur balistique et calculerons la conductance dans un canal de conduction.

Puis nous décrirons la mesure de conductance avec des électrodes de section nanométrique en réalisant une jonction brisée (BJ : Break Junction) par le biais de la technique de microscopie par effet tunnel (STM) ou par une action mécanique contrôlée. On parle respectivement de jonction brisée par STM (STM-BJ), ou jonction brisée contrôlée mécaniquement (MCBJ). Concernant la mesure de conductance d'une molécule, nous comparerons les travaux existants dans la littérature sur les différentes techniques en raisonnant sur une molécule type.

I. Introduction et motivations

Depuis les travaux théoriques d'Aviram et Ratner en 1974 [5] concernant des diodes moléculaires, on peut envisager l'utilisation de composants moléculaires soit pour réaliser de nouvelles fonctions, soit comme alternatives plus simples et moins coûteuses à des fonctions existantes dans l'électronique silicium.

L'idée ici est d'utiliser la souplesse et la puissance de la synthèse organique pour concevoir des composants moléculaires dont on contrôle la composition et la géométrie de leurs pour leur conférer des propriétés bien définies. De même on peut envisager des architectures où l'assemblage soit guidé par les processus d'auto-assemblage et de reconnaissance moléculaire.

L'essor des techniques de microscopie à sondes locales et de gravure (optique et électronique) durant les dernières décennies permettent actuellement la fabrication et la manipulation d'objets à l'échelle nanométrique. Il est donc possible d'envisager la réalisation de circuits où des molécules individuelles seraient utilisées comme composants actifs ou passifs [26].

Cependant, à ces échelles, on frôle les limites de validité des lois macroscopiques décrivant par exemple le transport électronique. Notre objectif en tant que physiciens est de mettre en œuvre les outils de mesure permettant de comprendre les propriétés d'objets individuels nanométriques par opposition aux propriétés moyennées d'un ensemble d'objet.

Dans le cadre de « l'électronique moléculaire » un des enjeux majeurs est de pouvoir réaliser une connexion électrique entre une molécule individuelle et les différents appareils de mesure.

Pour cette tâche, les contacts métalliques ponctuels sont une approche expérimentale très pertinente.

I.1 Contacts ponctuels métalliques et moléculaires : état de l'art

Le domaine des contacts à l'échelle atomique a été investi peu de temps après l'invention du microscope à effet tunnel (STM) par Binnig et Rohrer en 1981 [6]. Au cours de la dernière décennie, les propriétés électroniques du contact métallique de taille atomique ont intéressé plusieurs groupes qui travaillent sur diverses techniques. La première étude a été faite par Gimzewki et Muller [19] d'un contact atomique sur un dispositif de microscopie à effet tunnel, afin de mesurer la conductance électronique.

Puis Moreland et Ekin en 1985 [44] ont développé un système une jonction brisée contrôlée mécaniquement (MCBJ) grâce à un système de flexion trois points. Pour fabriquer la

constriction métallique et démontrer la quantification de la conductance qui constitue le cœur du dispositif, Muller *et al* [27] ont utilisé ce système de flexion trois points de type MCBJ, pour étudier les caractéristiques tunnels de supraconducteurs. La stabilité mécanique offerte par ce dispositif leur a permis de réaliser la première mesure de conductance sur des contacts de platine et de Niobium. Ces mesures ont montré une décroissance de la conductance du Pt et du Nb par plateaux au fur et à mesure que le diamètre de la constriction diminue, et ce jusqu'à la rupture du dernier plateau. L'effet de diminution par plateaux a été expliqué par le mécanisme de réarrangement atomique discret dans la constriction.

Dans les années suivantes, plusieurs études mettant en œuvre différentes méthodes ont été menées afin d'étudier la conductance du contact atomique et l'origine de ces plateaux [30], [47], [51]. En 1996, Rubio *et al.* [21] ont réalisé des mesures simultanées de la conductance et de la force lors de l'étirement et qui montrent que les sauts de conductance sont associés à des variations abruptes de la force, ce qui confirme la thèse des réarrangements atomiques à l'origine des plateaux de la conductance.

Dès 1997 certains travaux expérimentaux [16] et théoriques [9], [52] ont clairement reliés le nombre de canaux de conduction et leur probabilité de transmission aux orbitales atomiques du métal contribuant à la densité d'état du métal au niveau de Fermi.

Dans la famille des métaux de transition, l'or est un cas particulier puisque seule son orbitale $6s$ ($6s^1$) participe à la densité d'état $D(E)$ au niveau de Fermi. Pour l'or, un contact de section monoatomique correspond à un canal de conduction dont le coefficient de transmission est égal à 1.

La première expérience avec une jonction de molécules a été effectuée en 1995 avec un système STM [31]. Puis la MCBJ a été utilisée pour la première fois en 1997 par Reed *et al.* [49] pour mesurer le transport électronique à travers des molécules.

Kergueris [34] et Muller *et al.* [27] ont également utilisé une MCBJ pour mesurer le transport électronique à travers des molécules. Pour cela ils ont formé un gap nanométrique entre les deux électrodes puis créé une jonction moléculaire dans une solution contenant des molécules de benzènedithiol. Après l'évaporation du solvant, ils ont mesuré un courant fini entre les deux électrodes attribué aux transports électroniques à travers les molécules. Cette approche offre un contact stable et permet de contrôler le nombre de molécules en parallèle dans le gap.

Ces avantages ont mené à une utilisation large du système MCBJ dans l'électronique moléculaire à l'air [59], en liquide [49] ou sous vide [32].

1.1.1 Conductance d'un canal de conduction balistique idéal connectant deux électrodes macroscopiques : notion de résistance de contact

1.1.1.1 Théorie du point de contact

Théoriquement, le point de contact est considéré comme deux électrodes semi infinies reliées par un étranglement étroit, comme l'illustré sur la Figure 1.

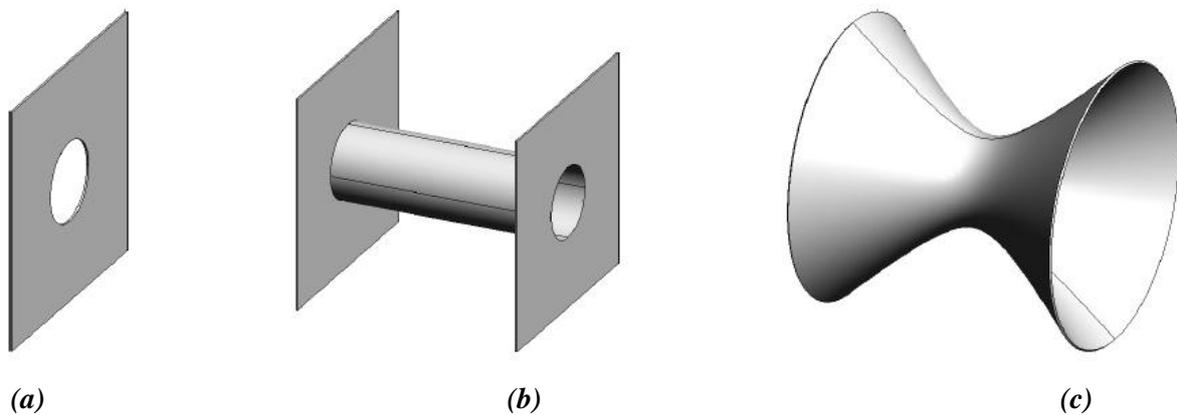


Figure 1 Trois modèles de point de contact (a) un orifice de diamètre « d » dans un isolant écran entre deux demi-espaces métallique, (b) deux électrodes reliées par un long canal étroit, (c) hyperboloïde en rotation. [24].

Sur la *Figure 1(a)*, l'ouverture est un point de contact de diamètre d dans un plan isolant entre les deux électrodes. Une autre limite extrême (*Figure 1(b)*) est le point de contact en forme de canal de longueur L supérieure au diamètre ($L \gg d$). Le croisement entre les deux cas peut être obtenu en considérant le point de contact comme un hyperboloïde de rotation avec différents angles d'ouverture (*Figure 1(c)*). En première approximation la forme du point de contact n'influe pas radicalement sur la nature du processus physique dans la constriction. Le paramètre principal est le rapport entre le diamètre de contact (d) et d'autres échelles de longueur caractéristiques du système.

Trois échelles de longueur fondamentales interviennent : le libre parcours moyen relié aux différents processus de diffusion des électrons (l_{pm}), la longueur d'onde électronique de Fermi (λ_F), et le diamètre atomique (d_a), elles nous permettront de définir l'apparition des différents régimes de conduction.

Si les dimensions du contact sont comparables à λ_F ou d_a , on parlera de contacts quantiques ou atomiques.

D'autre part, si les dimensions du contact sont inférieures au l_{pm} c'est-à-dire inférieures à la distance moyenne parcourue par un électron avant de subir un choc diffusif, l'électron se déplace dans le contact sans aucune diffusion. Le régime de transport électronique sera balistique.

1.1.1.2 Transport balistique et calcul de la conductance pour un conducteur balistique

Pour un conducteur de dimension macroscopique, le transport électronique est un processus diffusif et la conductance s'écrit sous la forme suivante :

$$G = \frac{\sigma \cdot S}{L} \quad (1)$$

Où σ est la conductivité de matériau (ce paramètre est indépendant de sa dimension), S sa section et L sa longueur.

Dans ce régime, lorsque la section est constante, G est inversement proportionnelle à L c'est-à-dire que plus la longueur augmente plus la conductance diminue. Cependant, lorsque l'on atteint des dimensions inférieures au l_{pm} , le régime du transport est balistique, ce qui signifie que G prend une valeur indépendante de la longueur du conducteur L . Le courant est alors transporté par un nombre fini des canaux de conduction.

Considérons un système unidimensionnel caractérisé par un canal de conduction connecté à deux réservoirs macroscopiques d'électrons (Figure 2) caractérisés par des potentiels chimiques (μ_1 et μ_2) et polarisés par une tension V . Les électrons qui se déplacent de l'électrode 1 vers l'électrode 2 entrent dans le conducteur balistique avec un potentiel μ_1 et le traverse sans subir de réflexion. Ils sortent donc avec un potentiel μ_1 .

De la même manière, si un électron se déplace de l'électrode 2 vers l'électrode 1, l'électron présente un potentiel μ_2 . Nous allons considérer que les états vecteurs d'onde de Fermi $+k$ correspondent aux électrons se déplaçant dans le système balistique de 1 vers 2, de même, les vecteurs états $-k$ correspondent aux électrons se déplaçant de l'électrode 2 vers l'électrode 1.

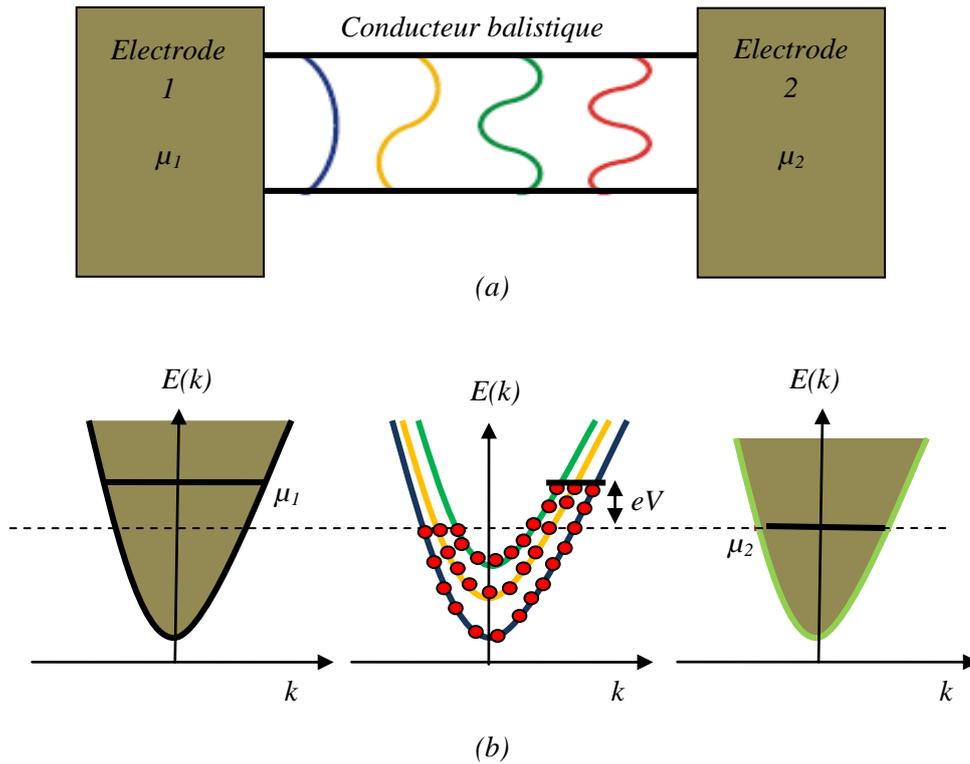


Figure 2 (a) fil de conducteur balistique relié à deux électrodes, les électrodes émettent des électrons à la chaîne avec les fonctions de distribution correspondantes aux potentiels chimiques μ_1 et μ_2 Les fonctions d'onde des différents canaux sont représentées.

Les électrons qui transportent le courant effectif mesuré seront décrits par les états $+k$ aux énergies comprises entre μ_1 et μ_2 .

Le courant qui correspond à un canal de conduction dans l'intervalle d'énergie $[\mu_1, \mu_2]$ s'exprime [12] :

$$I = e \int_{\mu_2}^{\mu_1} v(E) \cdot D(E) \cdot dE \quad (2)$$

Avec $D(E)$ la densité d'états en énergie à une dimension, e la charge de l'électron et $v(E)$ la vitesse.

$$p = m \cdot v = \hbar \cdot k \rightarrow v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (2.1)$$

La densité d'états dans l'espace des k pour un conducteur à une dimension par unité de longueur s'écrit :

$$D(k) = \frac{\frac{2}{2\pi}}{L} = \frac{1}{\pi} \quad (2.2)$$

Sachant que :

$$D(k)dk = D(E)dE \quad (2.3)$$

$$\text{Alors} \quad D(E) = D(k) \frac{dk}{dE} \quad (2.4)$$

On peut ainsi réécrire l'équation (2) :

$$I = \frac{e}{\hbar\pi} \int_{\mu_2}^{\mu_1} dE = \frac{2e^2}{h} V \quad (2.5)$$

Avec $\mu_2 - \mu_1 = eV$

Le facteur 2 exprime le fait que deux électrons de spins opposés peuvent parcourir simultanément le conducteur

On peut conclure que la conductance d'un canal unidimensionnel balistique peut s'écrire sous la forme suivante :

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} \quad (2.6)$$

D'après l'équation (2.6) on remarque que la conductance est indépendante de la longueur du conducteur. De plus conductance pour N canaux de conduction s'écrira :

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} N = G_0 N \quad (2.7)$$

G_0 étant le quantum de conductance. $G_0 = \frac{2e^2}{h}$

L'expression de la résistance peut donc s'écrire sous la forme :

$$R = \frac{h}{2e^2 N} = \frac{12,9k\Omega}{N} \quad (2.8)$$

Cette résistance (ou conductance) finie trouve son origine dans le contact entre le conducteur et ces 2 réservoirs d'électrons, elle est inversement proportionnelle au nombre de canaux de conduction.

Les points à retenir sont donc:

- ✓ La conductance est indépendante de la longueur du conducteur balistique, la loi d'Ohm ne s'applique pas.
- ✓ La conductance est proportionnelle au nombre de canaux.

- ✓ Un conducteur balistique se comporte comme un guide d'onde électronique, les électrons se propagent à des énergies constantes selon le mode électronique donné.
- ✓ La valeur finie de la conductance provient du contact entre le conducteur de dimensions macroscopiques caractérisé par un nombre infini de canaux de conduction et un conducteur unidimensionnel caractérisé par un nombre fini de canaux de conduction.
- ✓ La conductance mesurée correspond à la conductance de contact
- ✓ La résistance intrinsèque du conducteur balistique est nulle.

1.1.2 Généralisation à un canal de conduction de transmission T (métal, molécules)

1.1.2.1 Cas des contacts métalliques

Une barrière tunnel est souvent caractérisée par un coefficient de transmission T qui permet de définir la conductance. La formulation de Landauer-Buttiker [17] généralise ce principe pour un conducteur quelconque. Nous allons expliquer comment la conductance est reliée au coefficient de transmission du système.

On considère le système suivant : deux réservoirs de potentiels μ_1 et μ_2 reliés au conducteur ayant N canaux de conduction caractérisés par le coefficient de transmission T .

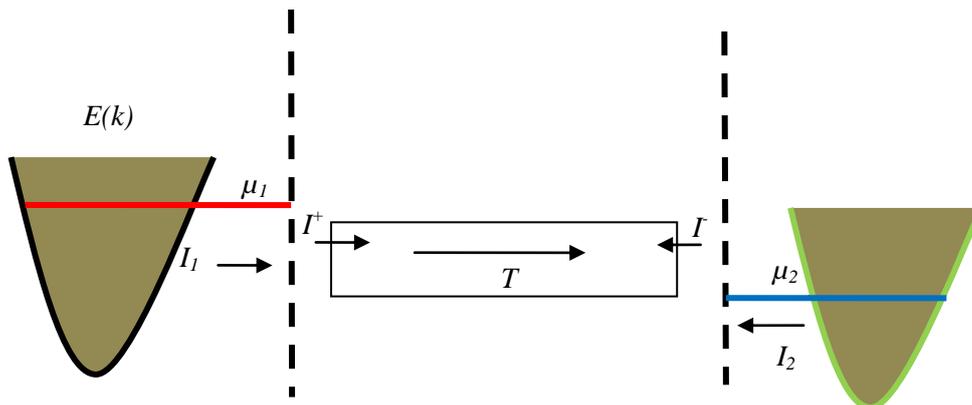


Figure 3 Schéma pour un système désordonné.

Les courants correspondant respectivement à la première et deuxième électrode s'expriment :

$$I_1 = e \int_0^{\mu_1} v(E) D(E) dE, \quad I_2 = e \int_0^{\mu_2} v(E) D(E) dE$$

Et le courant effectif :

$$I = I^+ - I^- = TI_1 - TI_2 = eT \int_{\mu_1}^{\mu_2} v(E) D(E) dE = \frac{2eN}{h} T (\mu_2 - \mu_1)$$

$$\text{D'où} \quad G = \frac{2e^2 N}{h} T \quad (2.9)$$

Si $T=1$ on retrouve le résultat précédent (2.7).

On peut remarquer que la conductance est proportionnelle au coefficient de transmission du système.

L'expression de la résistance peut s'écrire sous la forme suivante :

$$R = \frac{h}{2e^2 N} \frac{1}{T} = \frac{h}{2e^2 N} + \frac{h}{2e^2 N} \frac{1-T}{T} \quad (2.10)$$

Le premier terme indépendant du coefficient de transmission, il représente la résistance du contact qui change avec le changement brusque du nombre de canaux. Le deuxième terme correspond à la résistance intrinsèque du système. Pour un conducteur balistique idéal le coefficient de transmission est égale à un donc le deuxième terme est nul, ce qui nous donne l'expression que nous avons calculé auparavant (2.9). Pour un canal de conduction $N=1$, et

nous obtenons $G = G_0 = \frac{2e^2}{h}$.

D'une manière générale, la conductance est donnée par la formule de Landauer :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n \quad (2.11)$$

Avec n le nombre des canaux de conduction possédant une probabilité de transmission T_n . La conductance (ou la résistance) de contact de l'équation (2.9) variera de manière discrète lors d'une mesure sur un système où on est capable d'ouvrir séquentiellement les canaux de conduction. Cela a été montré expérimentalement en 1988 dans une hétéro-structure GaAs-

AlGaAs où un gaz de 2D d'électrons (libre parcours moyen des électrons de l'ordre de 10 μm) était pincé à l'aide de deux électrodes, séparées d'environ 250 nm [60].

1.1.2.2 Cas particulier de l'or

Dans le cas d'un métal, l'or par exemple, où la λ_F est de l'ordre de quelque \AA , un conducteur balistique possédant un petit nombre de canaux de conduction aura une section de l'ordre de quelques distances interatomiques, et une longueur inférieure au l_{pm} des électrons. On s'attend dans cette situation à une forte dépendance de la conductance vis à vis du nombre d'atomes dans la section du conducteur. La conductance ne varie que lorsque le nombre d'atomes dans la section varie mais ces variations de la conductance, en fonction de la valeur du facteur de transmission, ne sont pas obligatoirement des multiples de G_0 .

Cependant, dans le cas de l'or, on approche du cas idéal $T=1$ car c'est essentiellement l'orbitale 6s qui participe au transport électronique [13].

Si l'on mesure la conductance en étirant un conducteur d'or jusqu'à la rupture (Figure 4), on observe une diminution de la conductance par sauts abrupts –chaque saut correspondant à la diminution de la section atome par atome,

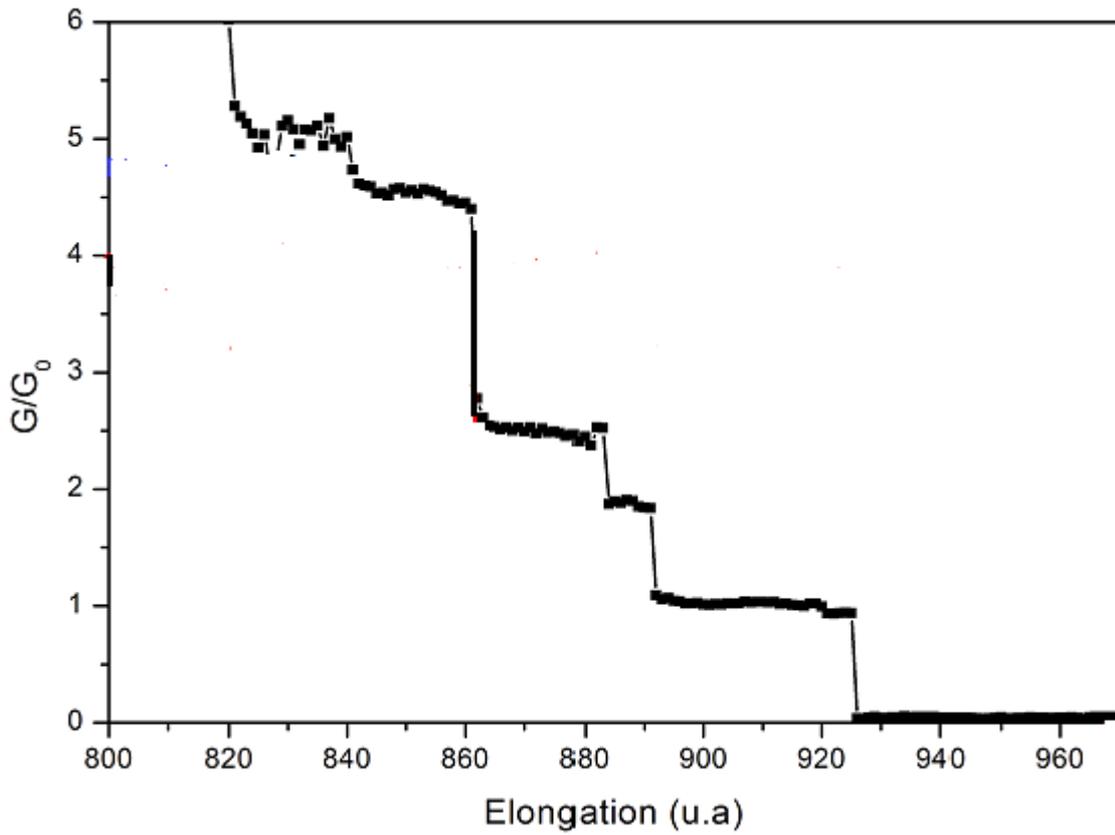


Figure 4 Conductance en unité de conductance de Landauer en fonction de l'élongation des électrodes.

Et l'on on voit des plateaux de conductance à des valeurs correspondant à des multiples entiers de G_0 (Figure 5) [19, 47].

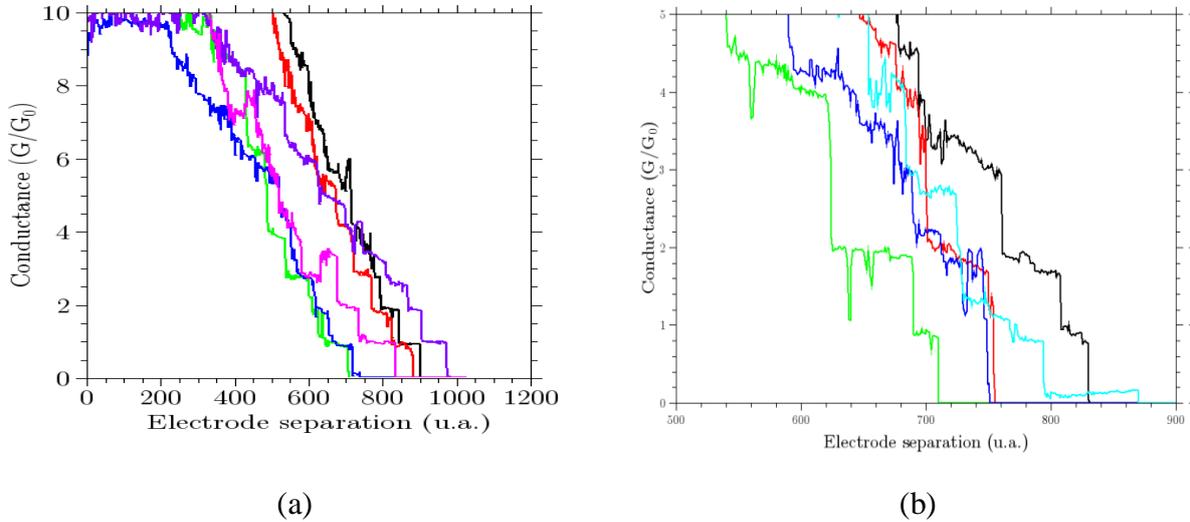


Figure 5 Mesures de la conductance G d'un contact d'or en fonction de l'élongation(z) répétée plusieurs fois avec un STM-BJ[39] (a) et la MCBJ [M.A] (b) La mesure de la conductance en fonction de l'élongation montre que la conductance décroît jusqu'à ce que la jonction d'Or se rompe. Les courbes mettent en évidence la quantification de la conductance en multiples entiers de $G_0=2 e^2/h$. La vitesse d'élongation des électrodes est de l'ordre de 100 nm.s^{-1} dans les deux techniques. L'axe des abscisses est en unité arbitraire, proportionnelle à l'élongation.

La valeur ultime de conductance avant la rupture, G_0 , correspond à un canal de conduction dans un conducteur de section monoatomique.

L'intérêt de l'expérience réside dans le fait que la conductance mesurée dépend directement de la section du contact. Connaissant la conductance, on est donc capable en faisant varier l'élongation du conducteur, de maîtriser la fabrication d'électrodes de dimensions subnanométrique et de contrôler leur section atome par atome.

De telles électrodes sont idéales si l'on souhaite mesurer la conductance d'une molécule unique.

1.1.2.3 Cas des contacts moléculaires

La conductance d'une molécule unique en contact, par ses extrémités, avec deux électrodes s'exprime suivant le formalisme de Landauer :

$$G_M = G_0 \cdot T_g \cdot T_M \cdot T_d \quad (3)$$

Où T_g , T_M et T_d correspondent respectivement aux coefficients de transmission, du contact électrode/molécule, de la molécule, et du contact molécule/électrode 2. Nous verrons que le produit T_g, T_M, T_d est très inférieur à 1 par les molécules organique.

1.2 Du STM-BJ à la MCBJ : vers plus de flexibilité expérimentale

Pour mesure la conductance d'une molécule unique, il existe différentes techniques de mesures. Nous nous intéressons tout particulièrement au microscope à effet tunnel (STM), et aux jonctions brisées contrôlée mécaniquement (MCBJ) et basée sur la technique du (STM-BJ). D'autres techniques sont décrites brièvement dans l'annexe du chapitre I.

1.2.1 Microscope à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel est un outil qui permet d'observer des surfaces à l'échelle nanométrique, à l'aide d'une pointe conductrice terminé par un ou quelques atomes. En appliquant une différence de potentiel, un champ électrique s'établit dans le gap entre la pointe et la surface conductrice donnant naissance à un courant sous l'effet tunnel.

En déplaçant la pointe au dessus d'une monocouche moléculaire et enregistrant le courant tunnel, on peut « imager » la surface de l'échantillon avec une résolution atomique ou moléculaire (*Figure 6*).

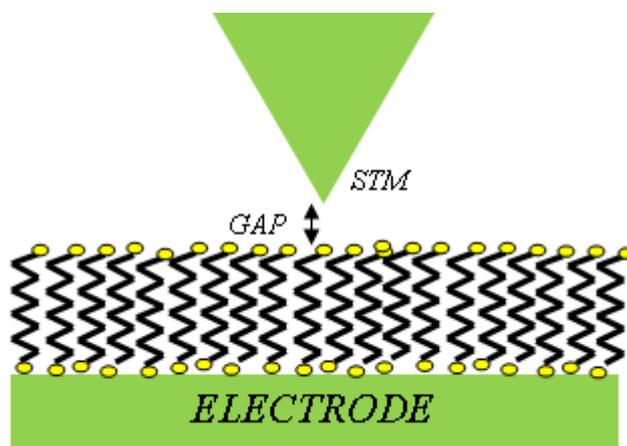


Figure 6 Représentation schématique du STM [2]

On peut ainsi mesurer la conductance de molécules uniques en utilisant la pointe comme électrode.

L'inconvénient de cette technique est que l'on ne dispose pas d'une connexion électrique symétrique entre la molécule et les électrodes. Ce problème peut être contourné en détournant

le STM de son mode de fonctionnement, et en l'utilisant pour créer des constriction métalliques

I.2.2 Jonction brisée par microscopie à effet tunnel (STM-BJ)

On utilise ici le STM pour indenter une surface avec une pointe et former ainsi une constriction métallique. On étire ensuite cette constriction jusqu'à la rupture en contrôlant la distance pointe /surface (Figure 7).

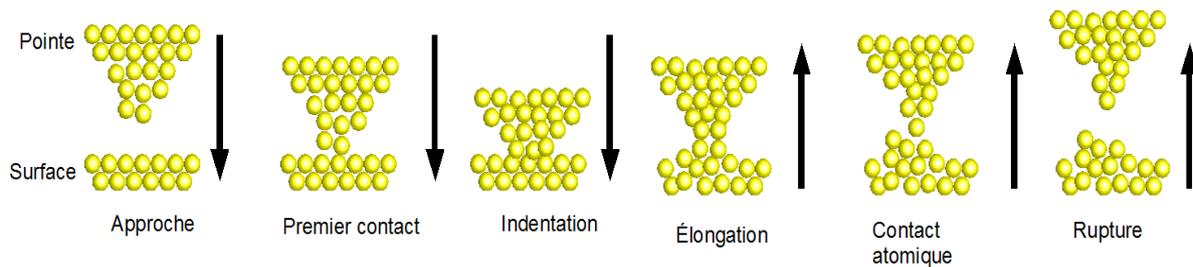


Figure 7 Représentation schématique du STM-BJ [37].

I.2.3 Jonction Brisée Contrôlée Mécaniquement (MCBJ)

La technique MCBJ a été développée pour la première fois en 1992 [27]. Elle consiste en un pont métallique suspendu entre deux électrodes conductrices. Ce système est déposé sur un substrat souple susceptible de se déformer sous une contrainte mécanique. Un tube piézoélectrique est utilisé à cet effet pour pousser par dessous le substrat avec une précision micrométrique pendant que les contre-supports situés sur les bords de l'échantillon le maintiennent dans une position fixe (Figure 8). Cette poussée sur le substrat met le pont métallique en traction causant son élongation puis sa rupture.

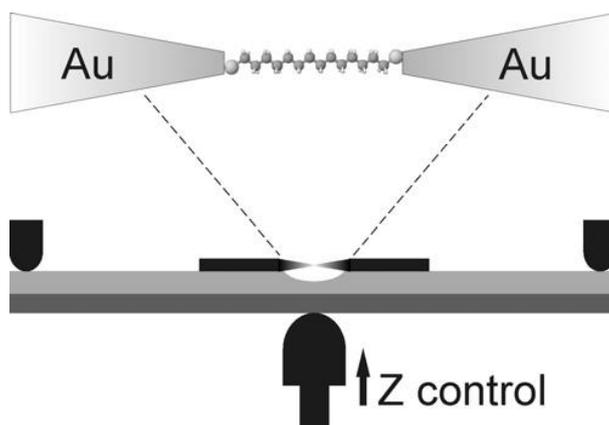


Figure 8 Représentation schématique de MCBJ [2].

L'avantage de cette technique est le contrôle sub-nanométrique de la distance interélectrodes avec la possibilité de mesurer la conductance d'une molécule unique. C'est un système plus stable et plus simple à réaliser qu'un STM. Nous verrons au chapitre 2 que cette technique permet un contrôle de la distance inter-électrodes avec excellente résolution.

A l'aide d'un STM-BJ ou d'une MCBJ, on peut exploiter les 2 électrodes résultant de la rupture de la jonction pour contacter une ou plusieurs molécules et mesurer ainsi leur conductance.

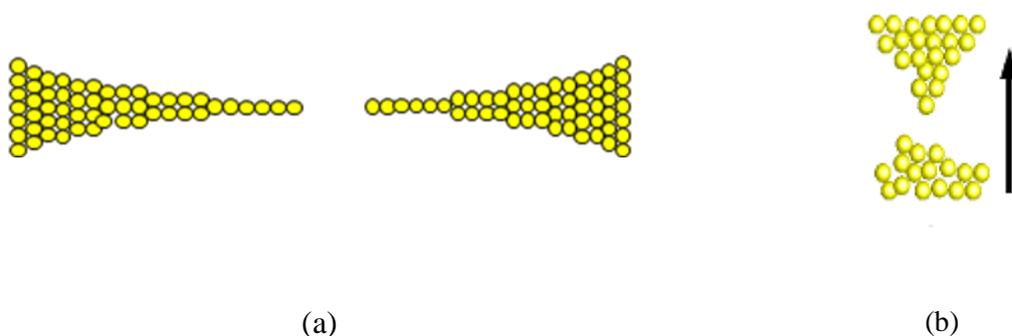


Figure 9 : Les deux électrodes exploitées résultent de la rupture de la jonction par : (a) MCBJ, (b) STM-BJ.

1.2.4 Mesure de la conductance d'une molécule unique

Pour faire apparaître l'intérêt de la technique que nous avons utilisée, nous avons procédé à une comparaison des différentes techniques de mesure de la conductance moléculaire. Cette comparaison peut être effectuée sur une molécule type (comme l'alcane à titre d'exemple) utilisée dans de nombreux travaux sur différents dispositifs. Le **Tableau 1** ci-dessous

synthétise quelques résultats issus de la littérature et qui concernent la mesure de la conductance d'alcane de longueurs différentes.

<i>Technique</i>	<i>Surface de contact</i>	<i>Nombre des molécules</i>	<i>Type de Molécule</i>	<i>G/G₀</i>	<i>Référence</i>
<i>STM</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C6</i>	$0,3.10^{-5}$	[54]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C6</i>	$0,2.10^{-4}$	[45]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C6</i>	26.10^{-4}	[45]
<i>MCBJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C6</i>	7.10^{-4}	[43]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C6</i>	12.10^{-4}	[61]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C6</i>	$11,4.10^{-4}$	[40]
<i>STM</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C8</i>	$1,3.10^{-5}$	[23]
<i>MCBJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C8</i>	$4,5.10^{-5}$	[20]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C8</i>	25.10^{-5}	[61]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C8</i>	25.10^{-5}	[40]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C8</i>	$5,2.10^{-5}$	[40]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C8</i>	$1,3.10^{-5}$	[54]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C10</i>	$3,16.10^{-6}$	[40]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C10</i>	$5,7.10^{-6}$	[28]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C10</i>	$15,8.10^{-6}$	[40]
<i>STM-BJ</i>	$< 1 \text{ nm}^2$	<i>1</i>	<i>C10</i>	20.10^{-6}	[61]

Tableau 1 . Synthèse des valeurs de la conductance dans une jonction Au-molécule-Au obtenus par STM et STM-BJ et MCBJ 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'alcane dithiols qui n'ont pas de liaisons saturées. Les abréviations utilisées font référence à : Hexanedithiols (C6), octanedithiol (C8), décanedithiol (C10).

On note que des nombreuses équipes ont publié des travaux utilisant ces trois techniques pour mesure la conductance d'une molécule unique.

Au lieu de se concentrer sur la longueur de la molécule qui est généralement incluse dans les longueurs de liaisons aux électrodes, on a utilisé le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne d'alcane. On peut constater d'après le **Tableau 1** que la conductance d'une molécule unique d'octanedithiol varie de $1,3.10^{-5} \times G_0$ jusqu'à $25.10^{-5} \times G_0$, celle d'une molécule d'hexanedithiol varie de $0,2.10^{-4} \times G_0$ jusqu'à $26.10^{-4} \times G_0$, celle d'une molécule de decanedithiol $3,16.10^{-6} \times G_0$ jusqu'à $20.10^{-6} \times G_0$. Cependant, il faut savoir que la dispersion de

ces valeurs, d'un ou deux ordres de grandeur, est moins importante que celle mesurée avec les techniques travaillant sur un grand nombre de molécules en parallèle (voir par exemple [2]).

La **Figure 10** a été établie d'après le **Tableau 1**. Elle montre le domaine de variation de la conductance de trois molécules mesurée par la technique de STM-BJ: hexanedithiol, octanedithiol et decanedithiol. L'axe des abscisses représente le nombre d'atomes de C dans la chaîne, qui est proportionnel à la longueur de la molécule.

On constate sur le graphe, que si la dispersion des mesures est importante, on peut néanmoins en extraire une tendance nette : la conductance mesurée décroît exponentiellement avec la longueur de la molécule. Ceci qui est en accord avec le mécanisme de transport par effet tunnel dans de telles molécules (voir annexe 1).

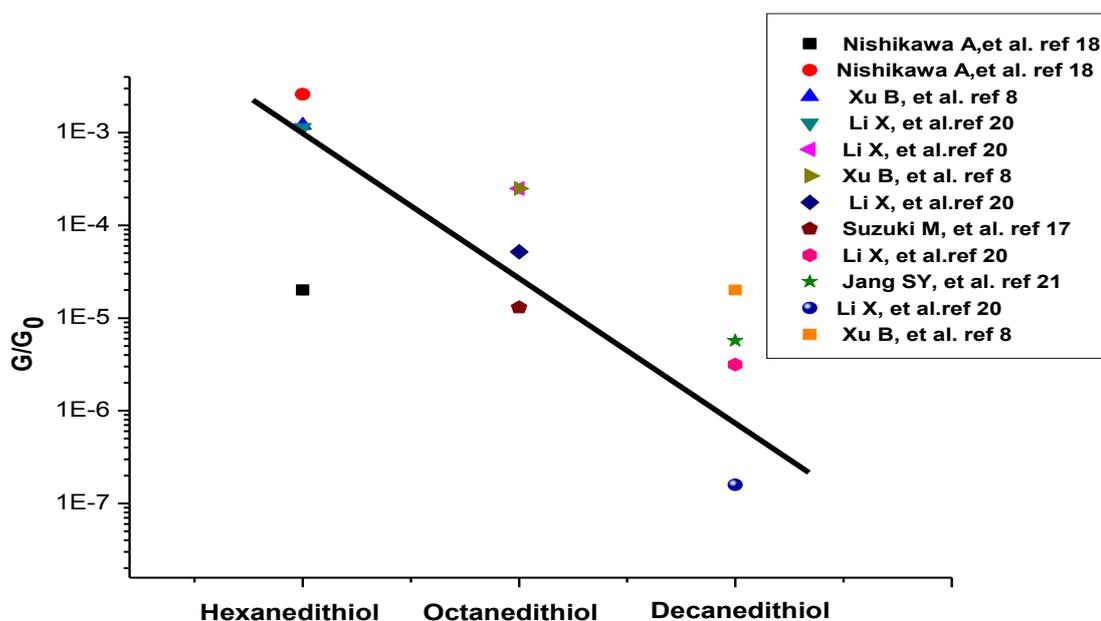


Figure 10 Conductances attribuées par la même technique STM-BJ sur des molécules d'hexanedithiol, d'octanedithiol, et de decanedithiol). Les symboles correspondent aux différentes publications citées dans le tableau(1).

L'utilisation de nano-électrodes formées par des dispositifs de jonction brisée semble donc tout à fait pertinente dans ce domaine d'étude. Mais il reste à notre sens un certain nombre de questions, notamment sur les mécanismes de rupture des contacts de section nanométrique, et donc de formation des électrodes, qui restent ouvertes.

Chapitre 2 Matériaux et méthodes

Résumé du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous abordons la description des deux systèmes que nous avons utilisés pour l'élaboration et la mesure de la conductance des nano-jonctions, à savoir le microscope à effet tunnel en mode jonction brisée (STM-BJ) et ainsi que la jonction brisée contrôlée mécaniquement (MCBJ). Ce dernier dispositif développé au laboratoire permet un meilleur contrôle de la distance inter-électrodes, et de part sa conception, est moins sensible aux vibrations mécaniques qu'un STM classique. Nous décrivons leurs principes de fonctionnement ainsi que les dispositifs et logiciels spécifiques développés avant et au cours de ce travail pour les exploiter.

Outre le logiciel de commande original permettant de piloter ces deux appareils, nous décrivons le convertisseur courant-tension à gain logarithmique que nous avons développé et qui permet de mesurer des courants dans une gamme allant du pA (régime tunnel) jusqu'à 0,1 mA, soit une dynamique de 8 ordres de grandeur du courant mesuré. Ce convertisseur est particulièrement bien adapté à la mesure du courant dans une nano jonction métallique ou moléculaire. Nous détaillerons sa calibration et le calcul de sa fonction de transfert.

Nous décrivons également les techniques utilisées pour la fabrication des sondes et des échantillons utilisés pour les deux dispositifs STM-BJ et MCBJ.

I Principe de fabrication d'un contact ponctuel par rupture d'une constriction métallique

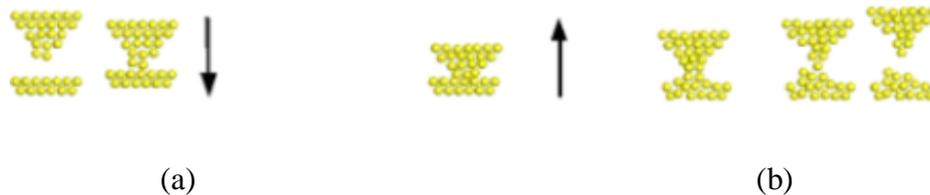


Figure 11 Principe de fabrication d'un contact métallique.

L'expérience est généralement réalisée en indentant une surface métallique avec une pointe, pour créer un contact. Puis ce contact est rompu en rétractant la pointe (*Figure 11*).

La MCBJ est un autre dispositif très utilisé pour ce type d'expériences. Dans ce cas, les 2 électrodes sont solidaires d'un support souple qui est courbé pour contrôler la rupture en ajustant leur séparation. La boucle mécanique peut alors être extrêmement réduite, quelques microns à l'extrême pour des jonctions lithographiées. Cela explique de très faibles dérives mécaniques de l'ordre du pm par heure à basse température. L'avantage de ce dispositif est ainsi de pouvoir stabiliser une structure pendant de longues durées et par conséquent d'augmenter le rapport signal sur bruit des mesures. La section 2 de l'article de revue de N.

Agraït et al. [1], détaille ces différents dispositifs expérimentaux.

Pour obtenir un contrôle du déplacement des électrodes et une mesure simultanée du courant, un STM est peut-être détourné de son usage habituel dans le STM-BJ. C'est cet appareil qui a été utilisé au cours de la thèse de T. Leoni au laboratoire [37]. Plus souple à mettre en œuvre qu'une MCBJ, il présente cependant l'inconvénient d'une moindre stabilité mécanique de part sa conception. Indépendamment de l'instrument utilisé, l'expérience est relativement simple à mettre en œuvre, à la condition d'accepter de développer a minima l'instrumentation. Il faut en effet résoudre deux difficultés instrumentales : (1) la mesure du courant, et (2) la commande des mouvements verticaux de la pointe.

1. Contrairement au mode classique de fonctionnement du STM, **la dynamique des courants à mesurer va être importante, de quelques nA ou pA en régime tunnel à**

plusieurs μA lorsque la pointe et la surface sont en contact¹ Ceci impose l'utilisation de gains variables pour la conversion courant/tension. Une alternative est l'utilisation d'un convertisseur à gain logarithmique [14].

2. Il faut pouvoir désactiver l'asservissement de la distance pointe/surface au cours de l'expérience, et **définir une séquence contrôlée de mouvements verticaux de la pointe qui seront répétés**. Nous avons pour cela développé un logiciel de commande spécifique, qui vient compléter les fonctions de l'électronique de commande du STM et qui est également utilisé avec la MCBJ.

II Instruments utilisés

II.1 Jonction brisée par un microscope à effet tunnel (STM-BJ)

II.1.1 Principe

Le STM a été développé en 1982 chez IBM à Zurich par Binnig et al. [8]. L'invention du STM, pour laquelle Binnig et Rohrer ont été gratifié du prix Nobel de physique en 1986 [7], a eu un grand impact technologique et fondamental en permettant d'observer des surfaces dans l'espace direct avec une résolution atomique. En 1990 D.M. Eigler [15] a utilisé ce dernier, non plus seulement comme un instrument d'observation mais comme un outil de manipulation atomique élaborant ainsi des nanostructures atome par atome. Aujourd'hui, ces "nanoscopies" permettent d'imager et d'étudier les propriétés physiques d'une grande variété de nano-objets (atomes, molécules) et de nano-dispositifs adsorbés sur une surface [18].

II.1.1.1 Courant tunnel

La sonde d'un microscope à effet tunnel est une pointe métallique très fine dont l'apex de quelques atomes (quelques angströms) va sonder localement les états électroniques de la surface d'un échantillon. En polarisant cette pointe par rapport à une surface métallique un courant tunnel s'établit entre les deux électrodes lorsqu'elles sont séparées de quelques Å [33].

¹ Pour une polarisation de 13mV, un quantum de conductance $G_0 = 2e^2/h = 77\mu\text{S}$, correspond à un courant de 1 μA

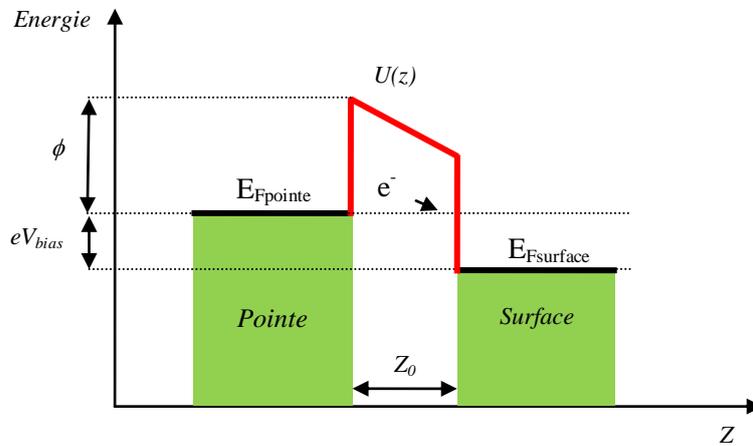


Figure 12 Diagramme d'énergie d'une jonction tunnel. Les électrons de la pointe dont l'énergie est dans la fenêtre de $[E_{Fsurface}, E_{Fpointe}]$ de largeur Z_0 et dont l'impulsion est dirigée vers la droite ont une probabilité non nulle de traverser la barrière de potentiel.

La (Figure 12) illustre une configuration dans laquelle on a appliqué une tension positive à la surface (à droite) par rapport à la pointe (à gauche).

Avec quelques approximations, dans la configuration de la Figure 12 et dans la limite des faibles tensions ($eV_{bias} \ll U$), on peut aisément montrer que :

$$I_{tunnel}(z) \propto V_{bias} \exp(-k.z)$$

Avec

$$k = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\phi}$$

Où m est la masse effective de l'électron et \hbar est la constante de Planck et ϕ le travail de sortie du métal considéré. Pour les métaux ϕ est de l'ordre de 4 eV. La constante de décroissance du courant tunnel est alors de l'ordre de 1 \AA^{-1} . Cela signifie que le courant tunnel augmente approximativement d'un ordre de grandeur lorsque l'on rapproche les surfaces de 1 \AA : cette forte dépendance en distance est la clé de la résolution verticale (et dans une moindre mesure de la résolution latérale) d'un STM. Lorsque la pointe d'un STM est balayée dans un plan parallèle à celui de la surface, on peut construire une image des variations spatiales de la

densité d'états de la surface à l'énergie fixée par la polarisation pointe surface. On peut à partir de ces variations, dans certaines conditions, reconstruire une image topographique d'une surface avec une résolution de l'ordre du centième d'Å, et une résolution latérale de l'ordre du dixième d'Å.

D'un point de vue technique un STM est constitué schématiquement comme représenté sur la *Figure 13*:

- de moteurs pas à pas ou piézo inertiels permettant des déplacements « grossiers » de la pointe par rapport à la surface. Ces moteurs sont essentiellement utilisés lors de la phase d'approche au cours de laquelle il faut amener la pointe à des distances sub microniques de la surface
- d'un ou plusieurs actionneurs piézoélectriques qui vont permettre de déplacer la pointe par rapport à la surface avec une résolution inférieure à l'Å (la sensibilité typique de ces céramiques est de l'ordre du nm.V⁻¹).
- d'amplificateurs haute tension (typiquement +/- 200V) pour contrôler le mouvement des piézoélectriques
- d'un convertisseur courant/tension permettant d'enregistrer des tensions proportionnelles au courant tunnel. Le gain typique d'un tel convertisseur est de 10⁸-10⁹ V.A⁻¹.
- d'un logiciel de commande permettant :
 - la régulation de la distance pointe-surface : elle va être assurée par un asservissement de la distance – pointe surface à la valeur mesurée du courant tunnel qui sera comparée à une valeur de consigne.
 - le contrôle du balayage ligne par ligne dans le plan de la surface de l'échantillon.
 - l'acquisition du courant tunnel et l'enregistrement des images correspondantes.

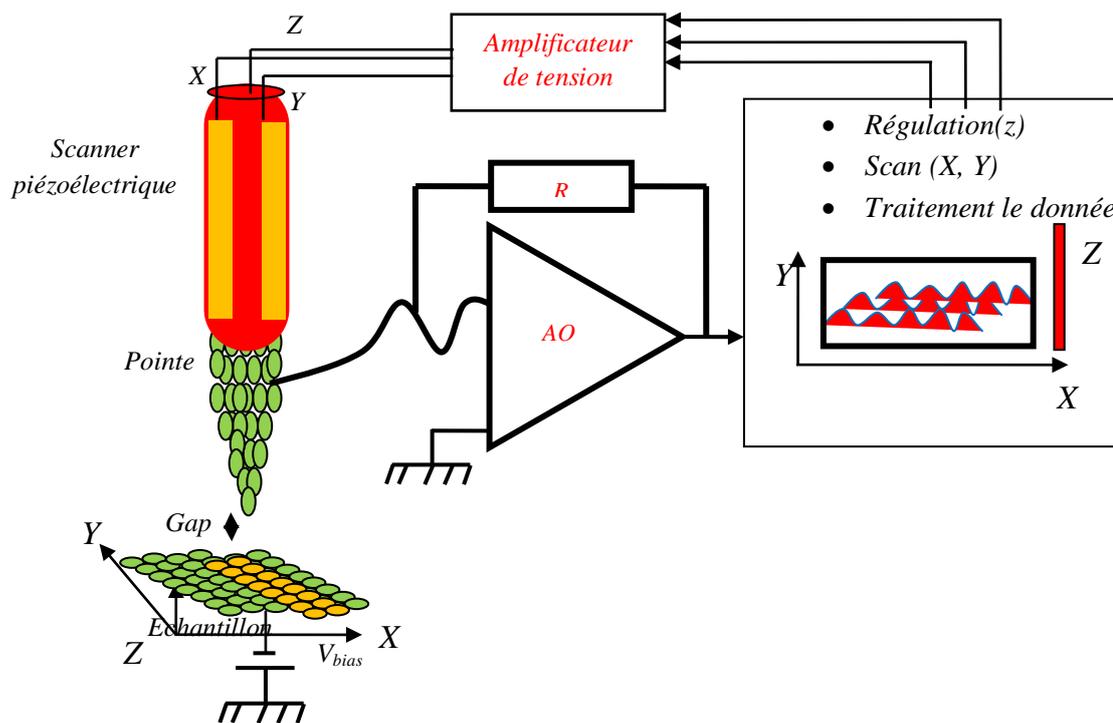


Figure 13 Schéma de principe d'un Microscope à effet tunnel.

II.1.1.2 Principe de fonctionnement de la jonction brisée par microscope à effet tunnel

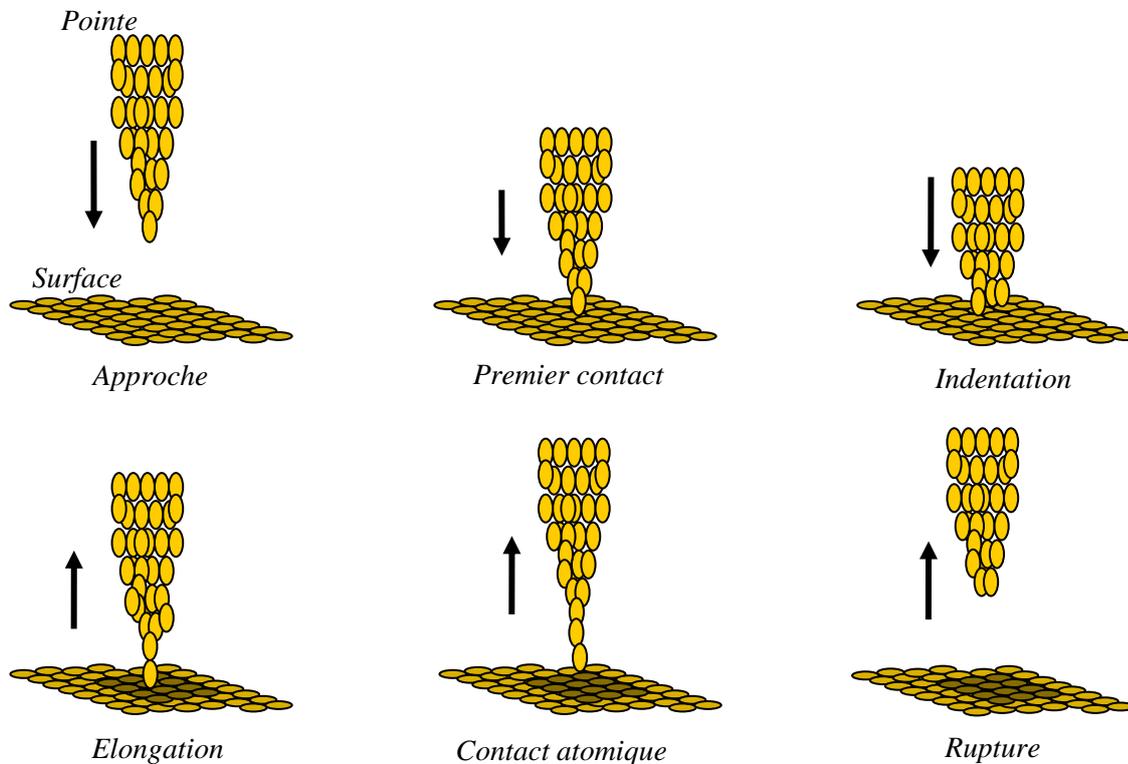


Figure 14 Méthode de fabrication de jonction monoatomique par le microscope à effet tunnel, la pointe est approchée de façon contrôlée de la surface jusqu'au contact puis retirée. La surface de contact s'amincit formant une jonction monoatomique jusqu'à la rupture.

Généralement un microscope à effet tunnel est contrôlé en sorte que la pointe ne vienne jamais en contact avec la surface. Dans le cadre de nos expériences, nous cherchons au contraire à provoquer un contact entre la pointe et la surface par indentation, puis à étirer ce contact jusqu'à la rupture (*Figure 14*).

Le grand intérêt du STM pour ce type d'expérience résulte du fait que les amplitudes des mouvements verticaux de la pointe sont connues dès lors que les actionneurs piézoélectriques sont calibrés. Cependant, pour réaliser nos mesures il est nécessaire à intervalles réguliers d'ouvrir la boucle de régulation qui asservit la distance pointe-surface au courant tunnel, et d'imposer un mouvement pour contacter la surface et rétracter la pointe, puis de refermer la boucle de régulation comme illustré dans la *Figure 15*. Cette fonctionnalité n'est généralement pas disponible dans les logiciels de commande des STM commerciaux, et a dû être développée au laboratoire.

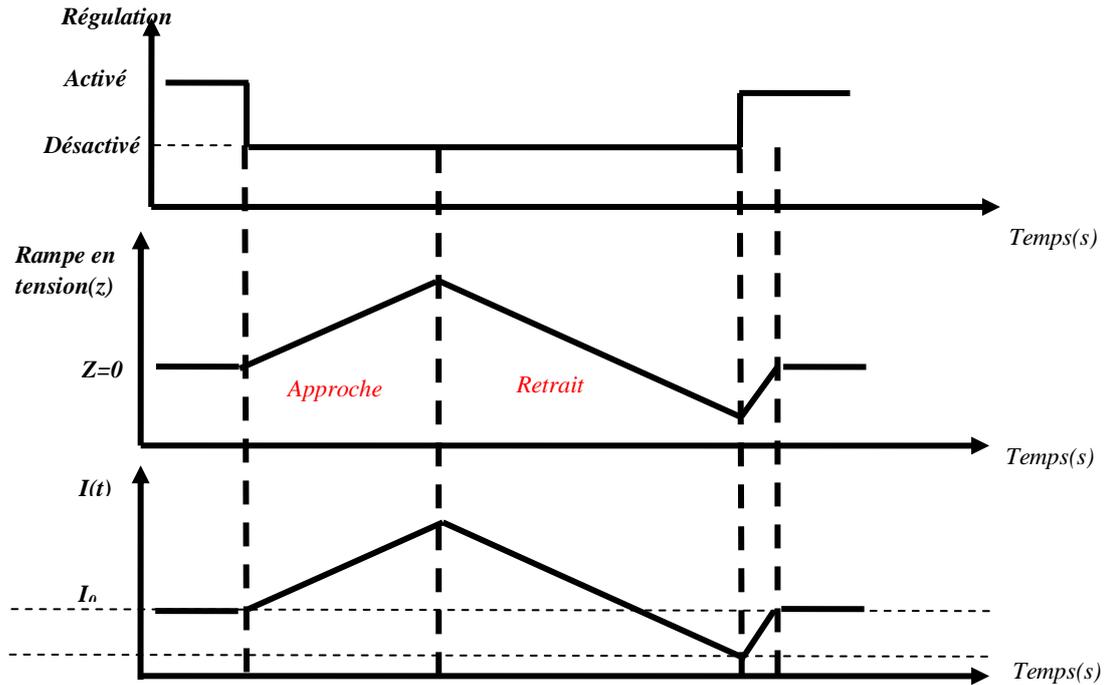


Figure 15 Signaux de la boucle de régulation et les rampes de tensions modifiées pour permettre d'établir et de rompre le contact pointe-surface.

Un cycle d'approche retrait se décompose en plusieurs phases :

1. La boucle de régulation est désactivée, la position de la pointe à cet instant va servir de référence aux déplacements ($z=0$)
2. Une rampe de tension est appliquée à l'actionneur piézoélectrique suivant l'axe z afin d'approcher la pointe jusqu'au contact de la surface.
3. Une rampe de tension de pente opposée est ensuite appliquée pour éloigner la pointe de la surface. Durant cette phase la constriction métallique créée est étirée jusqu'à la rupture. A noter que l'amplitude de cette rampe de retrait est plus importante que la rampe d'approche, du fait de l'élasticité de la constriction métallique.
4. Finalement la boucle de régulation est réactivée afin de ramener la pointe à son altitude originale ($z=0$)

La distance initiale pointe surface est fixée par la valeur du courant tunnel de consigne choisie par l'utilisateur. Ce cycle peut-être répété un grand nombre de fois d'une manière automatique, et le courant est enregistré au cours de chaque cycle. Cet enregistrement du courant ou de la conductance du contact en fonction de la distance inter-électrode sera appelé courbe $G(z)$ dans la suite du manuscrit.

Il est possible, avec le même système de commande de réaliser une expérience similaire avec une jonction brisée contrôlée mécaniquement (MCBJ), qui se compose d'un fil d'or suspendu par deux points de colle qui le maintiennent solidaire d'une plaque élastique de bronze phosphoreux. Les différents matériels adaptés au STM pour l'utiliser en tant que STM-BJ sont représentés sur *Figure 16*.

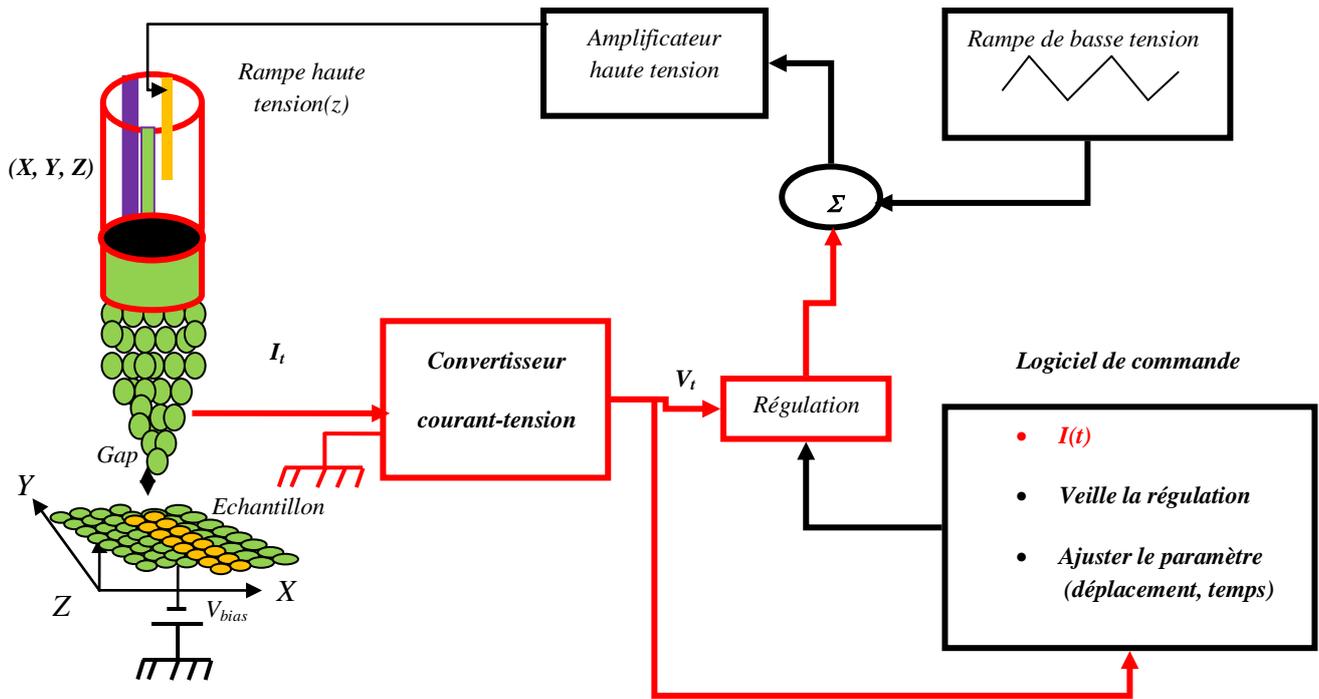


Figure 16 Schéma de principe de la jonction brisée par un microscope à effet tunnel avec les différents matériels utilisés.

II.2 Jonction brisée contrôlée mécaniquement (MCBJ)

II.2.1 Principe du fonctionnement

Moreland et Ekin [44] ont développé en 1985 un dispositif de jonction brisée contrôlée mécaniquement pour étudier le courant tunnel dans une jonction supraconductrice. Ses principaux éléments sont illustrés sur la *Figure 17*. Cette MCBJ consiste en un fil d'or d'une centaine de microns de diamètre suspendu entre deux points de colle (epoxy) qui le maintiennent solidaire d'une plaque de bronze phosphoreux. Cette plaque est insérée dans un banc de flexion à trois points où une céramique piézoélectrique en série avec une vis permet

de déformer la plaque. La déformation de la plaque par le système de flexion met ainsi le fil en traction.

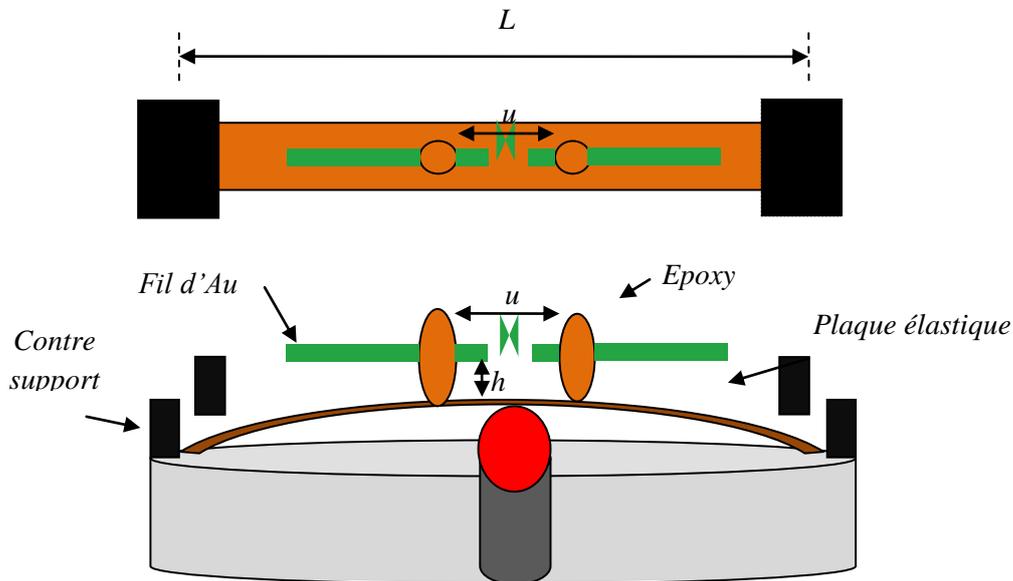


Figure 17 Principaux éléments d'une MCBJ. Un fil d'Au entaillé en son milieu est collé sur une plaque élastique de longueur L (plaque de bronze phosphoreux) prise dans un système de flexion à trois points. Sous l'effet de la poussée mécanique communiquée à la bille de contact, la plaque est mise en flexion, ce qui met le fil en traction.

Dans ce dispositif, on enregistre le courant lors de l'élongation du fil jusqu'à la rupture. On module alors la distance entre les deux électrodes en modulant la tension électrique appliquée au piézoélectrique. Une variation de flèche de la plaque élastique va se traduire par une variation beaucoup plus faible de la distance inter-électrodes: il y a donc un effet de démultiplication. La variation de l'élongation L du fil est liée à la variation du mouvement du poussoir z par la relation $\Delta L = r \cdot \Delta z$, où r est le coefficient de démultiplication. Ce coefficient dépend des paramètres géométriques qui sont u la distance entre les gouttes d'époxy, L la longueur de la plaque, t l'épaisseur de la plaque et h la hauteur entre la plaque et le fil d'or) selon la relation suivante (voir annexe 1) :

$$r = \frac{12 \cdot \left(\frac{t}{2} + h \right) \cdot u}{L^2} \quad (1)$$

Ce rapport r est entre 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-3}$ dans le cas de la MCBJ développée au laboratoire. Dans ce dispositif la boucle mécanique correspond à la distance entre les points de colle. Elle est donc millimétrique, réduisant ainsi la sensibilité du dispositif aux vibrations (comparativement à un STM standard).

II.2.2 Description de notre dispositif

La jonction brisée contrôlée mécaniquement a été développée avant mon arrivée au laboratoire [42], et pendant mes trois années de thèse nous avons optimisé le système, particulièrement la plaque échantillon (Figure 18c), afin de diminuer la valeur du coefficient de démultiplication. Nous utilisons un fil d'or de diamètre $250 \mu\text{m}$, ce fil est suspendu entre deux points de colle (Stycast avec un catalyseur 24 LV) séparés millimétriquement, qui le maintiennent sur une plaque de bronze phosphoreux de $0,8 \text{ mm}$ d'épaisseur et de 2 mm de largeur.

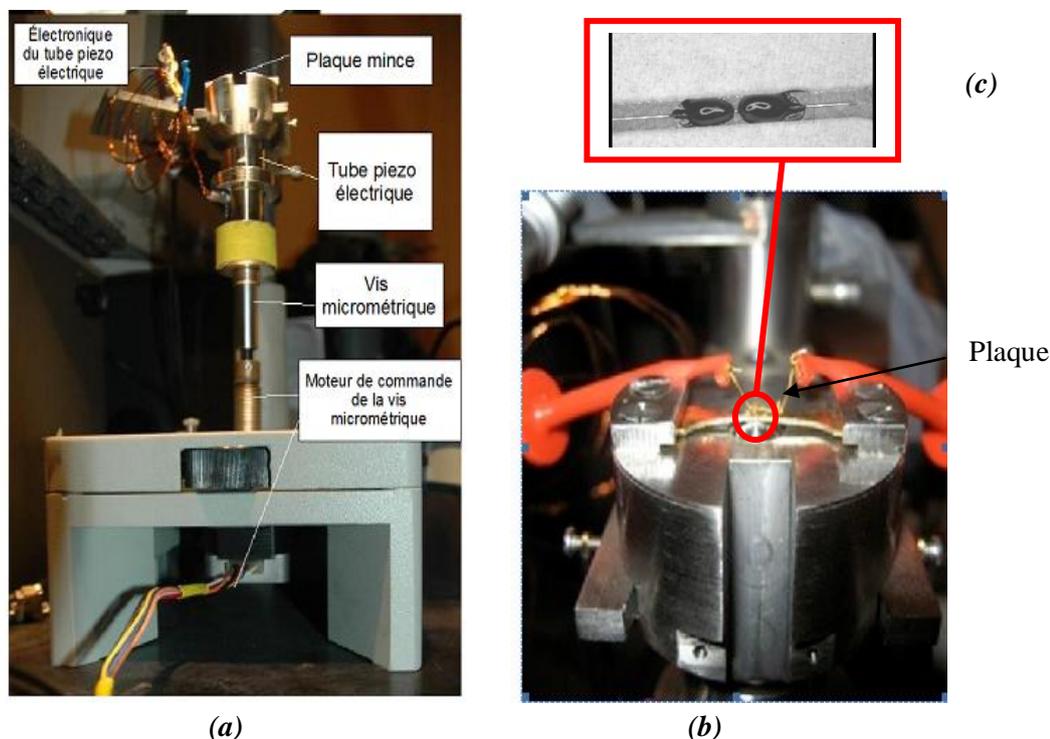


Figure 18 (a) Photo d'ensemble de notre MCBJ, (b) vue du dessus du banc de flexion, (c) vue de dessus de la plaque de bronze phosphoreux avec le fil d'or collé en 2 points.

La flexion de la plaque est contrôlée par deux dispositifs en série : un moteur pas à pas qui fait 400 pas par tour et qui actionne une vis micrométrique de pas $500\mu\text{m}$ par tour (un pas modifie la flèche de la plaque de $1,25\mu\text{m}$). Cette vis appuie sur la plaque par l'intermédiaire d'une céramique piézo-électrique précontrainte d'une course de $30\mu\text{m}$. Cette association est nécessaire pour un contrôle fin de l'élongation du fil. En effet on a vu qu'un pas de moteur correspondait à un mouvement de $1,25\mu\text{m}$. Si l'on suppose que le facteur de démultiplication $r=10^{-2}$, ce mouvement élémentaire va se traduire par une élongation $l=12,5\text{ nm}$ du fil d'or.

La céramique piézoélectrique permet donc de contrôler des élongations de plus petites amplitudes. D'un point de vue pratique, le moteur pas à pas sera utilisé pour l'élongation initiale du fil d'or jusqu'à sa rupture, les cycles d'approche retrait des électrodes ainsi formées seront ensuite assurés par la céramique piézoélectrique, comme dans un STM classique.

De plus, il est possible d'utiliser le même système de commande que celui développé pour le STM-BJ, pour réaliser une expérience similaire avec une MCBJ. Lors des cycles, un des intérêts de la MCBJ, comparativement au STM, sera une amélioration de la résolution de la distance entre électrodes à sensibilité équivalente des céramiques piézoélectriques. Dans le cas de la MCBJ développée au laboratoire, ce n'est cependant pas cet aspect qui nous a intéressés

	Sensibilité des céramiques piézoélectriques	Pas des céramiques piézoélectriques Δz
STM-BJ	1,26 nm/V	0,00756 nm
MCBJ	187,5 nm/V	0,562 nm

Tableau 2 Caractéristiques comparées du STM-BJ et de la MCBJ développés au laboratoire

II.3 Avantages et inconvénients spécifiques

Comme dit précédemment, le gros intérêt du STM-BJ pour la réalisation de cette expérience réside dans le fait que les amplitudes des déplacements z de la pointe sont calibrées. En revanche, dans un STM-BJ la boucle mécanique est relativement grande (centimétrique). L'appareil est de ce fait relativement sensible aux vibrations mécaniques, et aux dérives thermiques liées aux variations de température, ce qui peut être problématique si l'on souhaite réaliser des cycles d'approche-retrait de la pointe dont la durée excède la seconde.

La boucle mécanique de la MCBJ est quant à elle beaucoup plus petite (mm- μ m), elle est donc beaucoup moins sensible à ces perturbations. De plus, la MCBJ possède l'avantage de libérer complètement l'espace au dessus de la plaque échantillon. Ceci facilite par exemple son insertion dans un dispositif optique ou le travail en solution si l'on souhaite mesurer la conductance de molécules organiques. C'est un atout considérable pour les expériences futures envisagées au sein de l'équipe.

III Développements instrumentaux spécifiques

III.1 Caractéristiques du système de commande

Comme détaillé précédemment, la réalisation d'une expérience de formation d'un contact ponctuel est identique, que l'on utilise un STM-BJ ou une MCBJ. Le système de commande utilisé sera donc le même pour les deux appareils, à l'exception du pilotage des moteurs pas à pas ou piézo-inertiels qui sont spécifiques à chaque appareil. Ce système de commande se divise en plusieurs blocs fonctionnels qui peuvent être traités indépendamment :

1. Convertisseur courant-tension : à gain linéaire (nous utilisons dans ce cas un convertisseur commercial) ou à gain logarithmique (développé au laboratoire) pour répondre aux exigences des futures mesures de conductance de molécules organiques
2. Bloc de régulation : boucle de régulation proportionnelle / intégrale pour asservir la distance entre électrodes au courant tunnel entre deux cycles d'approche / retrait
3. Génération des rampes basse tension pour le contrôle du mouvement de la céramique piézoélectrique lors des cycles d'approche / retrait
4. Logiciel de commande assurant la régulation, la génération des rampes et l'acquisition des signaux via une carte munies d'entrées et de sorties analogiques.

III.2 Convertisseurs courant / tension

Le système classiquement utilisé pour la mesure du courant tunnel est un convertisseur courant/tension à gain linéaire fixé par la valeur de la résistance de contre réaction (valeur typique de 10^8 - $10^9 \Omega$) adaptée à la mesure d'un courant tunnel dont les valeurs sont dans la gamme du nano-ampère.

La mesure du courant dans un contact ponctuel est plus contraignante qu'une expérience tunnel classique, il faut en effet pouvoir mesurer un courant en régime tunnel (de l'ordre du nA avec des tensions de polarisation de quelques dizaines de mV), mais également lors de la

création du contact où dans les mêmes conditions de polarisation, le courant mesuré peut dépasser le μA . Cela impose l'utilisation de gains plus faibles que dans un STM, ce qui peut-être problématique pour la mesure du courant tunnel. Pour répondre à ce cahier des charges, notre choix s'est porté sur un amplificateur bas bruit DLPCA-200 (FEMTO Messtechnik GmbH) qui possède des caractéristiques intéressantes en termes de bruit sur le courant d'entrée et de bande passante. Dans les conditions de polarisation de nos expériences nous utiliserons ce convertisseur avec des gains de conversion de 10^5 ou $10^6 \text{ V}\cdot\text{A}^{-1}$

Gain	Bruit sur le courant d'entrée (nA RMS)	Bande passante (kHz)
10^5	0,5	50
10^6	0,1	50

Dans le cadre de nos expériences, une alternative intéressante est de bâtir un convertisseur où la contre réaction est assuré par un composant non-linéaire : la diode. Dans ce cas, le gain ne sera plus linéaire mais logarithmique. Un convertisseur de ce type permettra alors de mesurer des courants sur une plage de 7 à 8 ordres de grandeur. Nous avons développé un amplificateur de ce type, dont le schéma est fortement inspiré des travaux de Durig et al. [14, 38]. Le principe du l'amplificateur logarithmique repose sur l'utilisation de diodes en contre réaction, pour lesquelles le courant dépend exponentiellement de la tension qui leur est appliquée (Figure 19).

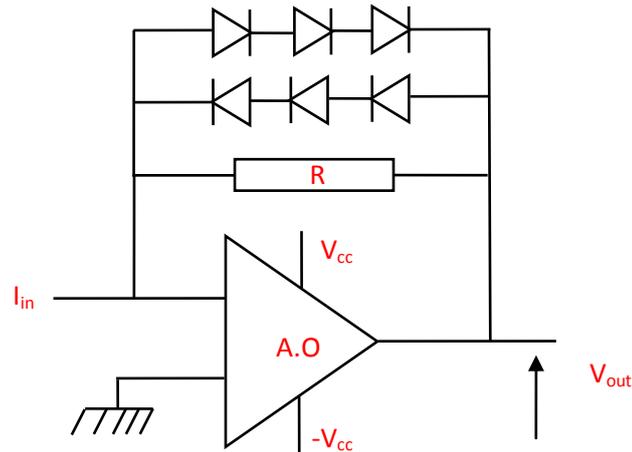


Figure 19. Schéma de l'amplificateur logarithmique développé au laboratoire. La résistance parallèle permet d'obtenir un gain linéaire à faible courants ($<1nA$).

Plusieurs diodes sont cascadées en série, pour augmenter la dynamique de courant accessible. Deux séries de diode sont montés en circuits direct et en inverse (tête bêche) l'un par rapport à l'autre afin de permettre le passage du courant indépendamment de la tension de polarisation. Dans notre dispositif, on utilise trois diodes en série dans chaque dipôle. D'autre part, une résistance de précision est placée en parallèle avec les deux séries de diodes afin d'obtenir un gain linéaire à faible courant (dans le régime tunnel). Ce convertisseur courant-tension permet de mesurer des courants sur une plage de 7 décades (100 pA à 1 mA). Avec des valeurs de tension de polarisation de 10mV à 100mV il autorise la mesure de valeurs des conductances entre $10^{-5}G_0$ et 10^2G_0 , c'est-à-dire en régime tunnel et en court-circuit.

Cependant, ce type de convertisseurs présente deux inconvénients majeurs :

1. Il nécessite une calibration ; l'annexe 2 explique la méthode pour estimer la fonction de transfert de notre ampli-logarithmique
2. Ces caractéristiques dépendent fortement de la température du fait de la nature des composants utilisés ; il est donc nécessaire de le mettre en œuvre dans un environnement où la température est stable.

La tension de sortie de l'amplificateur V_{out} dépend du courant I_{int} selon la relation (annexe 2):

$$I_{in} = 2I_{sat} \sinh\left(\frac{e \cdot V_{out}}{3k_B T}\right) + \frac{V_{out}}{R} \quad (3)$$

I_{sat} correspond au courant de saturation de diode, k_B la constante de Boltzmann, et T la température. Pour des courants inférieurs au nano-ampère, l'amplificateur se comporte comme un amplificateur linéaire classique (avec un gain de 10^9 V.A^{-1} dans notre montage). Pour des courants plus élevés, la tension de sortie évolue logarithmiquement avec le courant d'entrée (voir Figure 20) [38].

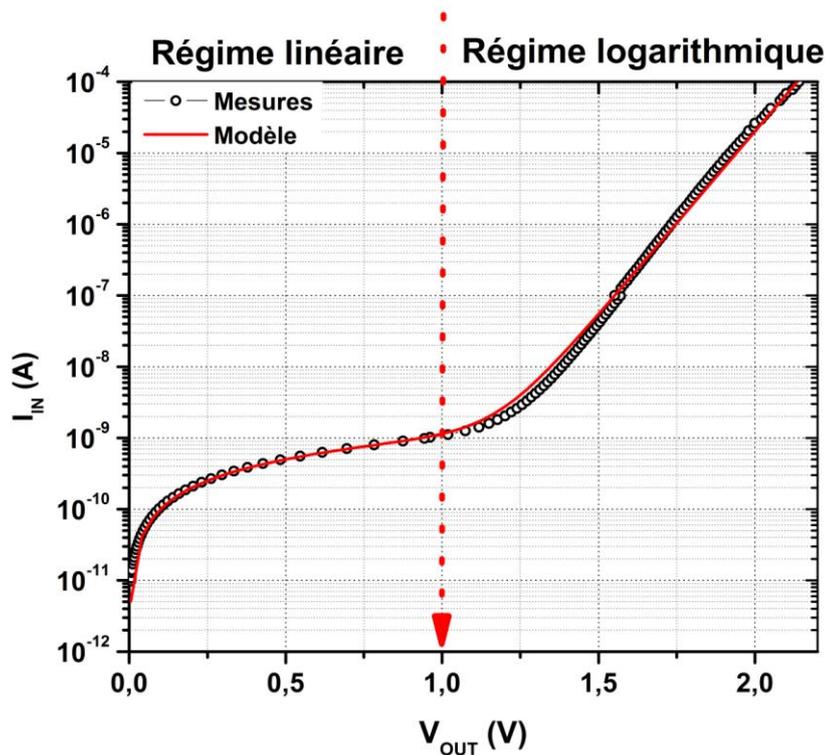


Figure 20 Caractéristique courant-tension de l'amplificateur logarithmique.

III.3 Logiciel de commande et d'acquisition

III.3.1 Bloc de régulation

En régime tunnel, la distance entre électrodes va être asservie au courant tunnel en utilisant un régulateur PI combinant une correction proportionnelle et intégrale classiquement utilisée dans les microscopes champ proche.

Dans notre dispositif un soustracteur génère le signal d'erreur en faisant la différence entre un signal d'entrée provenant du convertisseur courant/tension et une tension de consigne fixée par l'utilisateur. La correction proportionnelle s'écrit simplement

$$u(t) = k_p \cdot \varepsilon(t) \quad (2)$$

L'augmentation du gain proportionnel k_p diminue l'erreur statique, mais augmente l'instabilité du système.

Cela est compensé par la correction intégrale de la forme :

$$u(t) = k_i \int_0^t \varepsilon(u).du \quad (3)$$

L'intégrateur est en général associé au correcteur proportionnel et la loi de commande corrigée est de la forme suivante :

$$u(t) = k_p \varepsilon(t) + k_i \int_0^t \varepsilon(u).du \quad (4)$$

Cette fonction de régulation est assurée par le logiciel de commande via une carte d'entrée sortie analogique.

III.3.2 Logiciel de commande et carte d'entrée / sortie

Le logiciel de commande va assurer les fonctions suivantes :

1. Asservissement de la distance entre électrodes en régime tunnel (boucle PI)
2. Génération des rampes basse tension pilotant les cycles d'approche retrait
3. Acquisition des signaux au cours des cycles d'approche/retrait des électrodes

L'interfaçage avec l'expérience est assuré par une carte d'acquisition National Instruments (NI 6259-PCI) permettant la génération et l'acquisition synchrone de signaux analogiques avec un cadencement maximal de 1M échantillons.s⁻¹ et une résolution de 16 bits (pour une dynamique d'entrée/sortie analogique de 10 ou 20 V). Le logiciel de pilotage a été écrit en Labview. Les différentes phases d'un cycle d'approche retrait sont :

1. Désactivation de la boucle de régulation
2. Cycle d'approche/ retrait
 1. Choix de la durée du cycle
 2. Choix de l'amplitude des rampes d'approche et de retrait
 3. Choix du nombre de valeurs de courant enregistrées au cours du cycle (la fréquence d'échantillonnage est fixe (131072 Hz), les valeurs sont ensuite moyennées)
 4. Génération et acquisition synchrone des rampes et du signal de sortie du convertisseur courant / tension

3. Réactivation de la boucle de régulation

Ces cycles sont répétés d'une manière automatique par le logiciel de commande qui va également afficher en temps réel le résultat de chaque acquisition, un histogramme cumulé des valeurs de courant sur tous les cycles, et assurer la sauvegarde des données sur disque dur.

III.4 Fabrication des pointes et préparation des plaques échantillons pour MCBJ

III.4.1 Attaque chimique des pointes STM

La pointe métallique utilisée en STM doit être la plus effilée possible. Nous avons utilisé des pointe en or (Au) ou en platine (Pt). A partir d'un fil métallique (de diamètre de 100 ou 250 μm et de pureté 99,9%), les pointes sont simplement coupées aux ciseaux (dans le cas du platine) ou préparées par attaque électrochimique (par l'or) puis nettoyées par bains aux ultrasons dans l'acétone et l'alcool.

Pour les pointes en or, l'extrémité d'un fil de 250 μm de diamètre est plongée dans un mélange de 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl) et 60 mL d'eau (H_2O). En appliquant une différence de potentiel entre la pointe et la solution de 1,74 Volts, l'extrémité du fil métallique est affinée par oxydation (voir Figure 21) permettant d'atteindre des rayons de courbure à l'extrémité des pointes inférieurs à 10nm.

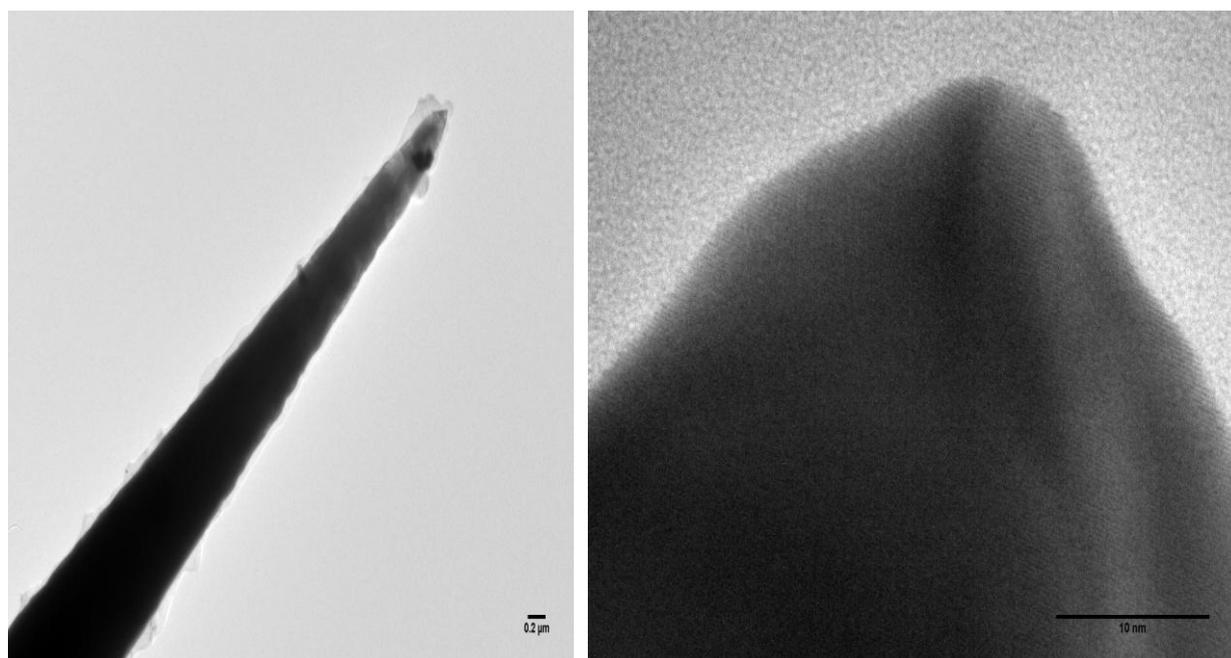


Figure 21 Photo TEM d'une pointe d'or attaquée électro-chimiquement.

III.4.2 Préparation de l'échantillon [STM]

Les surfaces utilisées en STM ont été réalisées par dépôt d'or sur un échantillon de mica clivé [35] maintenu à chaud (400°C) dans une chambre sous ultravide ($P \sim 10^{-9}$ torr) en utilisant un canon à électrons. Nous avons utilisé de l'or pur à 99,99%. L'épaisseur du film d'or, contrôlée par une micro-balance à quartz, est estimée à 50 nm. Cette procédure conduit à des films présentant une faible rugosité de surface et comportant de larges surfaces atomiquement planes (voir *Figure 22*).

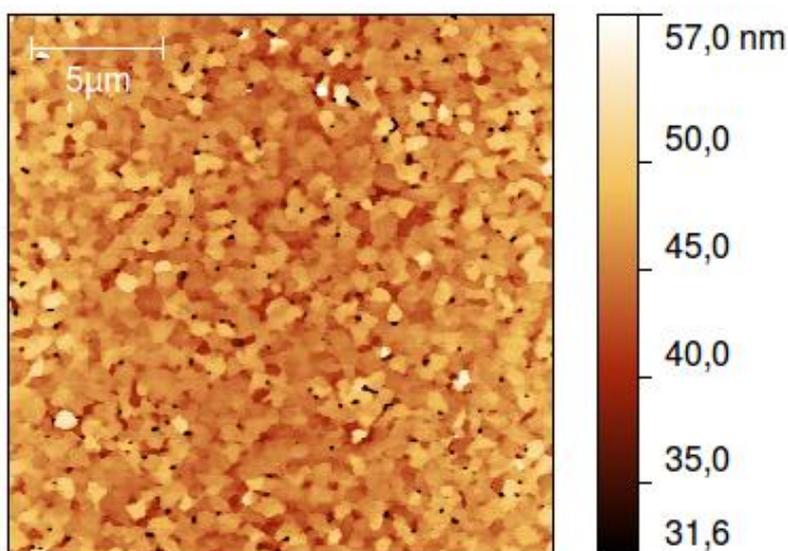


Figure 22 Image d'une surface d'or évaporée sur mica. Taille de balayage : $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, rugosité : $\text{RMS} < 2\text{nm}$.

III.4.3 Préparation de la plaque échantillon [MCBJ]

Les plaques supportant le fil d'or sont découpées comme illustré dans la *Figure 23*.



Figure 23 Plaque de bronze phosphoreux (Longueur(L)=25mm, épaisseur(t)=0,8mm, largeur=2mm)

Une fois que le fil d'or est prêt, il ne reste plus qu'à le fixer sur la plaque support. Pour cela, nous avons fabriqué un support pour tenir la plaque, et des pinces pour tenir le fil d'or

entaillé. Un manipulateur à trois axes (x,y,z) est utilisé pour positionner précisément le fil au dessus de la plaque *Figure 24*.

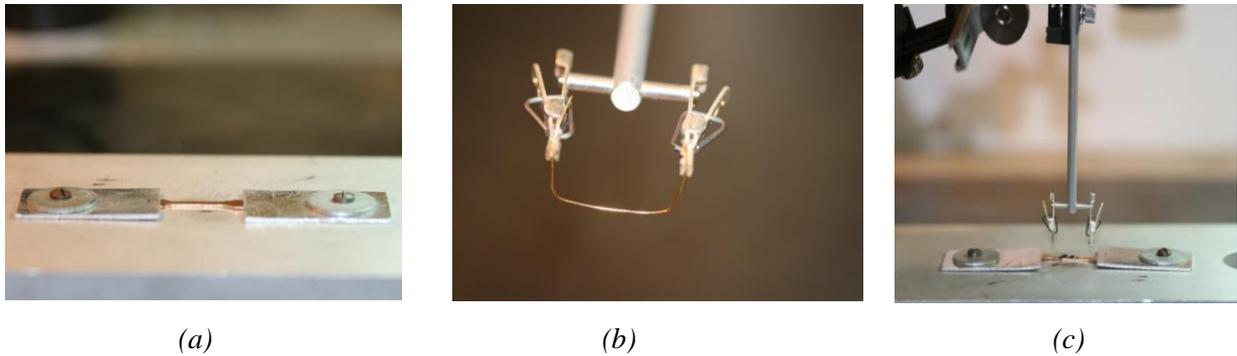


Figure 24 (a)Système de positionnement de la plaque pour le collage des fils d'Or sur la plaque (b) Pinces pour manipuler le fil d'or, (c)Le manipulateur à trois axes (x, y, z) pour positionner le fil sur les points de colle

Le développement de ces petits outils nous permet actuellement de réaliser des collages où la distance entre les deux points de colle est inférieure à un millimètre (*Figure 25*).

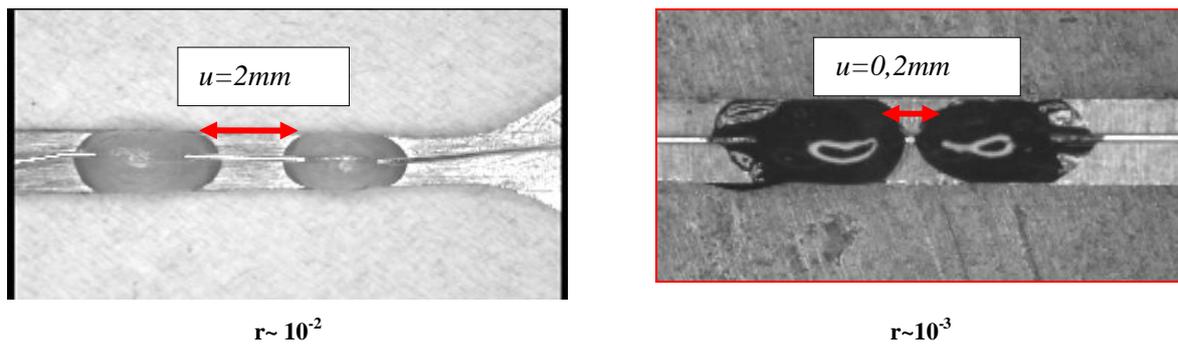


Figure 25 A gauche l'échantillon avec l'ancienne colle, à droite avec la nouvelle colle, la diminution de la distance entre deux points de colle d'un ordre de grandeur permet de diminuer le facteur de démultiplication d'un ordre de grandeur.

Ceci nous assure des facteurs de démultiplication r de l'ordre de 10^{-3} . Ce facteur de démultiplication est estimé par la mesure des différents paramètres géométriques sous un microscope optique.

$$r = \frac{12\left(\frac{t}{2} + h\right)}{L^2}$$

$$\frac{\partial r}{r} = \frac{\partial t}{t} + \frac{2h}{t} + \frac{\partial u}{u} - 2\frac{\partial L}{L}$$

Pour un facteur de démultiplication de $r = 5,8 \cdot 10^{-3}$, Nous estimons l'erreur sur le facteur de démultiplication à $\frac{\partial r}{r} = 0,3$.

Chapitre 3 Résultats et discussions

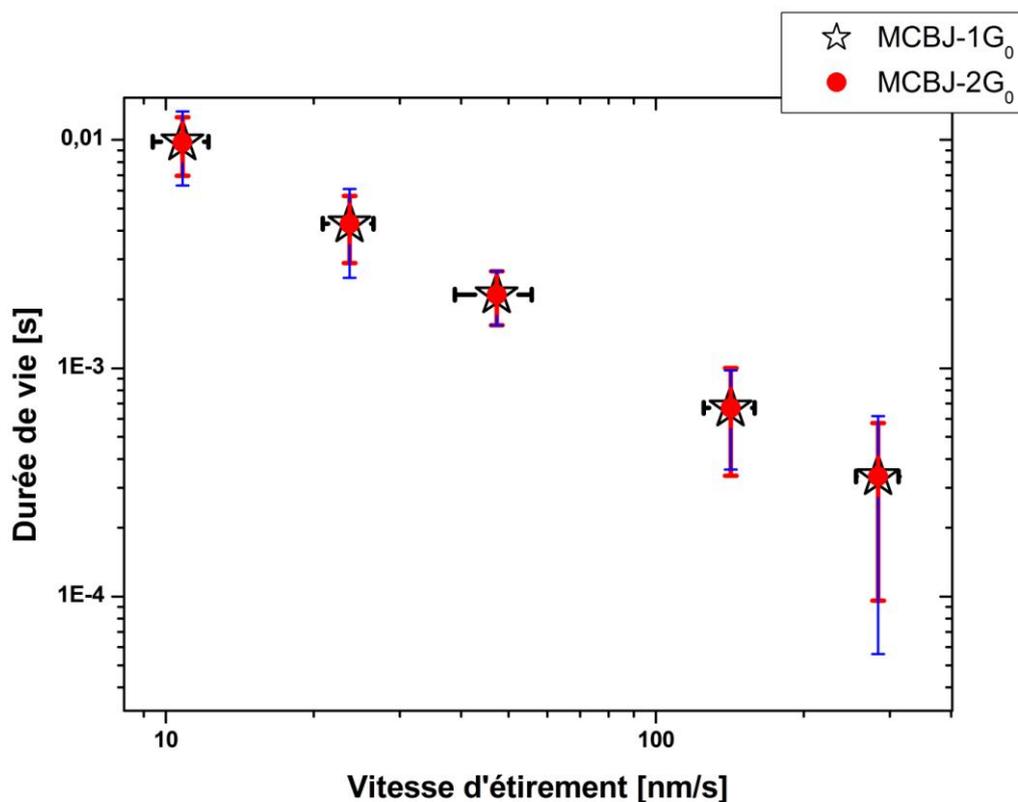
Résumé du chapitre 3

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats expérimentaux concernant la mesure de la conductance d'un contact ponctuel métallique ou moléculaire dans un dispositif de jonction brisée.

Après avoir présenté le principe de la mesure et des résultats typiques obtenus pour un contact métallique et un contact moléculaire (formé par un contact or / bipyridine), nous montrons que la répétition de cette expérience autorise des études statistiques à partir d'expériences sur un nano-objet unique.

Nous décrivons ensuite le fonctionnement de l'automate d'analyse que nous avons développé dans ce but.

A partir des résultats obtenus à partir de dizaines de milliers d'expériences réalisées dans différentes conditions, nous avons étudié la durée de vie des contacts métalliques, qui, à température ambiante, excède rarement la dizaine de ms. Un des résultats marquants est la diminution de la durée de vie des contacts métalliques de section mono et bi-atomique lorsque la vitesse d'étirement des électrodes augmente.



Ce résultat, combiné aux probabilités d'occurrence des plateaux de conductance à 1 et 2 G_0 nous ont permis de montrer sans ambiguïté que la durée de vie des contacts est limitée par la contrainte mécanique appliquée à la jonction, de proposer un scénario de rupture des jonctions, et de définir des conditions optimales pour la formation des contacts à température ambiante.

Ces résultats sont complétés par une étude préliminaire de la mesure de conductance d'une molécule unique d'octanedithiol en STM, sous vide.

La comparaison des résultats obtenus avec des expériences réalisées en MCBJ (ou la jonction est étudiée sous contrainte) est une approche expérimentale possible pour tester l'influence des contraintes sur les valeurs de conductance mesurées.

I Conductance d'un contact ponctuel métallique ou moléculaire en MCBJ

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, nous pouvons utiliser deux systèmes pour créer une jonction métallique de section atomique et la rompre. Dans les deux cas (STM-BJ et MCBJ), on crée une constriction en indentant une surface métallique avec une pointe, où à l'aide d'un fil aminci, puis l'on étire cette constriction jusqu'à la rupture comme illustré sur la *Figure 26*.

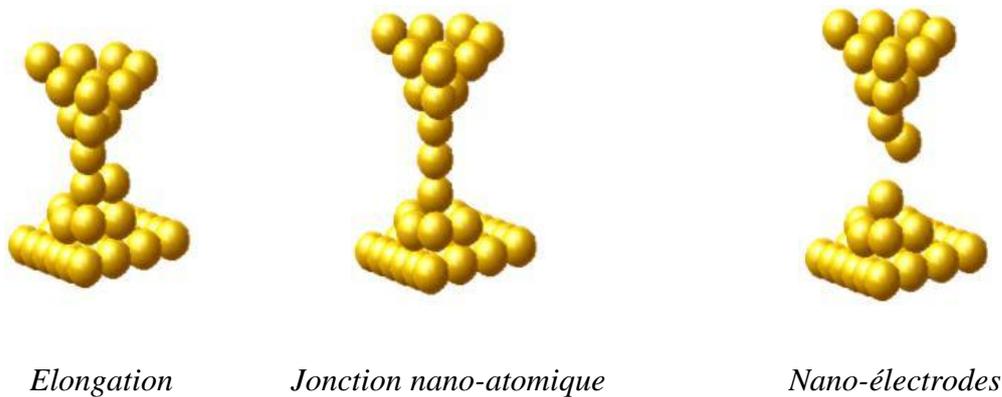


Figure 26 Représentation schématique de la rupture d'une nano-jonction d'or dans une MCBJ.

I.1 Enregistrement d'une trace $G(z)$

I.1.1 Sur un contact métallique

Que l'on souhaite mesurer la conductance de la jonction métallique, ou l'utiliser pour mesurer la conductance d'une molécule, le protocole de mesure est identique.

La jonction est polarisée durant le processus de création / rupture, et on mesure le courant (ou la conductance) en temps réel. Nous appellerons par la suite les enregistrements de la conductance en fonction de la séparation des électrodes (ou du temps²) des traces $G(z)$. Une de ces traces pour un contact métallique est représentée sur la *Figure 27*.

On observe sur ces traces que la conductance diminue en fonction du temps, signe de la diminution régulière de la section de la jonction. Tout d'abord de façon linéaire en fonction de l'élongation de deux fils ce qui est caractéristique d'un transport en régime diffusif. Dans les étapes ultimes avant la rupture la conductance varie de façon discontinue : des zones où la conductance est constante (indication d'un transport en régime balistique, que nous

² Si les électrodes sont déplacées à vitesse constante v , l'élongation l est directement proportionnelle au temps : $l = v \cdot t$

appellerons plateaux de conductance) sont séparées par des transitions abruptes. Ces transitions correspondent aux réarrangements des atomes dans la jonction qui accompagnent la diminution de la section, discrète atome par atome dans les dernières étapes.

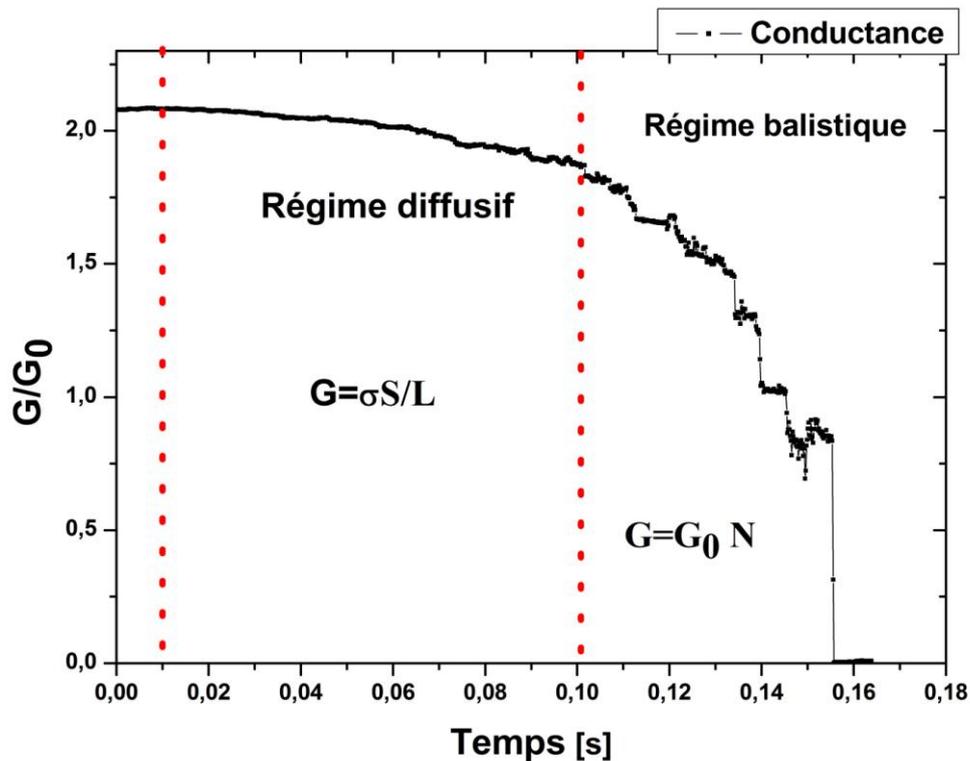


Figure 27 Evolution de la conductance en fonction du temps lors de la rupture d'une jonction d'or. On notera la transition entre transport en régime diffusif et balistique.

On voit donc qu'il y a *a priori* un lien direct entre l'évolution de la conductance et la structure de la jonction. A partir d'une trace $G(z)$ il est possible de relever la valeur de la conductance et la durée de chacun des plateaux de conductance et de construire ainsi un scénario de la rupture de la jonction étudiée.

Une des grandes qualités de cette expérience est qu'il est facile de la répéter. Il est donc possible via cette répétition d'envisager des études statistiques à partir d'expériences sur un nano-objet unique. Dans le cadre de notre étude, nous allons dans ce chapitre nous intéresser notamment à la durée de vie des contacts en cours de rupture, et à la probabilité d'observer, par exemple, un contact de section atomique en fonction des paramètres expérimentaux.

Après rupture d'un tel contact, si l'on travaille en milieu liquide, dans une solution contenant des molécules susceptibles de se lier aux électrodes, il va être possible d'enregistrer la signature de conductance de la molécule étudiée.

1.1.2 Mesure de la conductance d'une molécule de 4-4' bipyridine en STM-BJ

Nous avons effectué nos premières mesures sur la 4-4' bipyridine (Figure 28), molécule qui a été étudiée par le groupe de N. Tao [62], et qui a initié de nombreuses publications et discussions. Cette molécule est un composé aromatique susceptible de se lier à 2 atomes métalliques par l'intermédiaire des 2 atomes d'azote de ses deux hétérocycles.

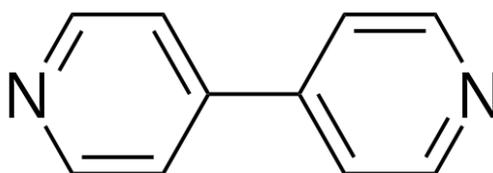


Figure 28 Molécule de 4,4' bipyridines.

Les expériences ont été réalisées en effectuant les cycles de formation/rupture des contacts dans une goutte d'une solution millimolaire de bipyridine dans le toluène. La vitesse d'élongation des électrodes a initialement été fixée à $100\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ et la tension de polarisation à 130 mV.

La Figure 29 montre plusieurs traces $G(z)$ enregistrées dans ces conditions. A noter que l'échelle des conductances est logarithmique.

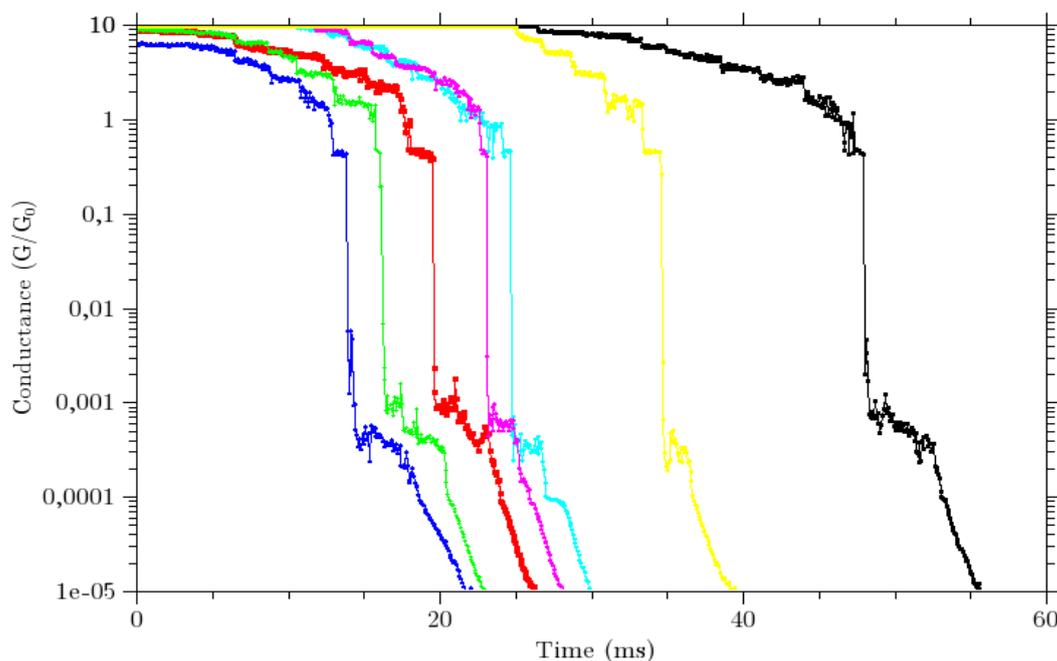


Figure 29 Traces $G(z)$ enregistrées lors de la rupture d'une jonction d'or dans une goutte de 4-4' bipyridine en solution millimolaire dans le toluène. Tension de polarisation 130 mV, vitesse d'élongation des électrodes : $100\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les plateaux de conductance autour de $10^{-3} G_0$ sont attribués à la conductance d'une molécule unique.

On y observe deux séries de plateaux de conductance. L'une pour des valeurs de $G/G_0 \approx 1$, caractéristique du contact d'or de section atomique, l'autre aux environs de $G/G_0 = 10^{-3}$. Après les plateaux de conductance pour $G = G_0$, on note une décroissance très rapide de la conductance (3 ordres de grandeurs). Cette décroissance correspond à la rupture du contact de section atomique donnant naissance à deux nano-électrodes.

Comme nous l'avons vu précédemment, le contact avant rupture est en tension, ce qui explique qu'après la rupture les apex des deux nano-électrodes relaxent, et se séparent plus vite que la vitesse d'élongation appliquée aux électrodes. Cela explique qu'on n'observe pas sur les traces de décroissance exponentielles du courant. Après cette rupture, des molécules de bipyridine de la solution peuvent venir ponter les deux électrodes formées. La deuxième série de plateaux est attribuée à la présence d'une molécule de bipyridine entre les deux nano-électrodes d'or.

1.2 Analyse statistique sur plusieurs expériences

1.2.1 Histogramme des conductances d'un contact métallique ou moléculaire

L'analyse statistique la plus simple que l'on puisse mener sur une série d'expériences, est l'histogramme cumulé des valeurs de conductance. La *Figure 30* montre un tel histogramme construit sur une série de 1000 expériences de rupture d'un contact d'or.

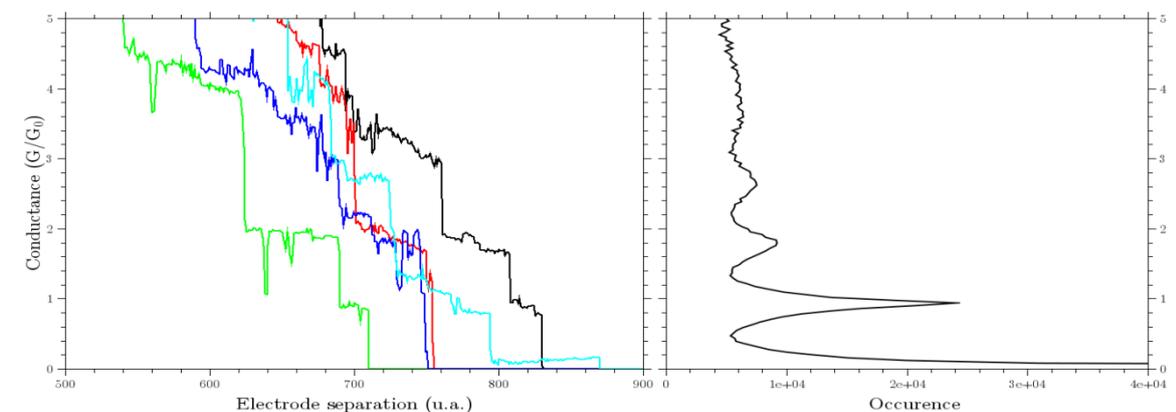


Figure 30 gauche : traces $G(z)$ enregistrées en MCBJ sur un contact d'or, vitesse d'élongation 100 nm.s^{-1} , tension de polarisation 130 mV . Les traces mettent en évidence la quantification de la conductance en multiples entiers de $G_0 = 2e^2/h$. Droite : histogramme des conductances cumulées sur 1000 courbes, mettant plus clairement en évidence la quantification de la conductance.

Cet histogramme montre clairement que les valeurs les plus probables de conductance sont des multiples entiers du quantum de conductance G_0 dans le cas de l'or. Cependant une représentation de ce type masque un certain nombre d'informations : quelle est par exemple la durée de vie moyenne d'un plateau de conductance à G_0 et à $2G_0$?

Le même type de représentation peut-être utilisé pour les expériences sur un contact moléculaire, comme illustré par la *Figure 31*.

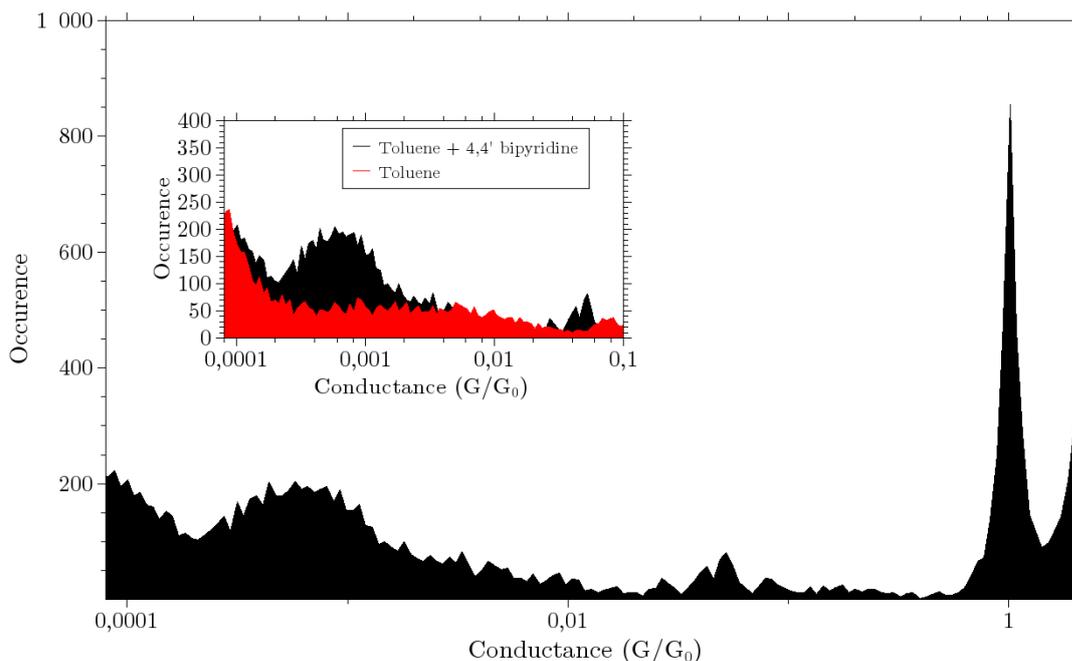


Figure 31 Histogramme de conductance construit à partir de 256 traces $G(z)$ enregistrées dans une solution de bipyridine. Le pic à $1G_0$ correspond au dernier plateau de conductance du contact d'or avant rupture. Le massif entre 10^{-4} et $10^{-3} G_0$ est la signature de la conductance des molécules de bipyridine. En insert : détails de l'historgramme des conductances enregistré dans le solvant seul, et en présence de bipyridine.

On y observe un massif de valeurs de conductance entre 10^{-4} et $10^{-3} G_0$ correspondant aux plateaux de conductance de la *Figure 31* précédente. A noter que ces valeurs de conductance ne sont pas mesurées lorsque l'on réalise l'expérience en présence du solvant seul. La valeur de conductance moyenne mesurée au cours de notre expérience est de $6 \cdot 10^{-4} G_0$. Cette valeur est en bon accord avec des valeurs récemment publiées par les universités de Xiamen et de Columbia [48, 65], mais relativement éloignée de la valeur publiée initialement par N. Tao [62].

Une explication plausible de cet écart est que nous construisons nos histogrammes sans tri préalable des traces $G(z)$, et que nous travaillons avec une grande dynamique de mesure qui nous permet de prendre en compte tous les évènements de conductance associés aux différentes conformations de la molécule.

Mais à nouveau, la représentation sous la forme d'un histogramme des conductances masque certaines informations. En effet, si nous examinons plus soigneusement les données représentées sur la *Figure 29* précédente, nous pouvons nous rendre compte que tous les plateaux de conductance associés à la présence de bipyridine présentent une caractéristique

commune plus clairement mise en évidence en superposant toutes les courbes enregistrées de telle sorte que les sauts de conductance après G_0 soient superposés. Cela revient à construire un histogramme de conductance en fonction de l'élongation comme dans la réf [48]. Cet histogramme est représenté sur la *Figure 32*.

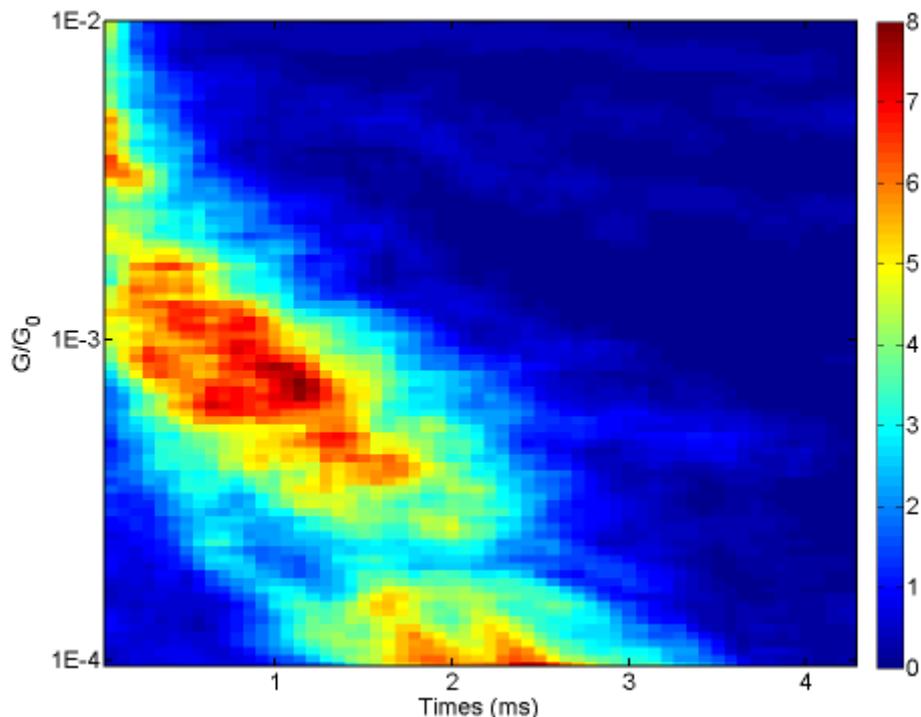


Figure 32 L'histogramme de la conductance en fonction de l'élongation ou du temps (2D) : cet histogramme est construit en superposant des traces $G(z)$. L'origine de l'élongation est fixée à la rupture des contacts d'or- en abscisses le temps, proportionnel à l'élongation, en ordonnée la conductance. L'occurrence des couples (élongation, conductance) est donnée par l'échelle de couleur.

On y observe très nettement la contribution des molécules de bipyridine entre 10^{-4} et $10^{-3} G_0$. Mais également le fait que la conductance mesurée dépend de la distance entre électrodes, ce qui n'apparaît pas sur la *Figure 32*. Cette dépendance a été attribuée à des variations d'angle de liaison N-Au dans la référence [48]. Mais de nombreux autres phénomènes peuvent conduire à une décroissance exponentielle du courant avec la distance. Par exemple la diminution progressive (au cours de l'élongation) du couplage entre les orbitales d'une électrode métallique et le système pi de la molécule.

Pour pouvoir trancher entre les différentes hypothèses, nous aurons bien sûr besoin de plus de mesures dans différentes conditions. Ces résultats préliminaires qui valident notre banc de mesure ont cependant fait l'objet d'une publication [38].

La réponse aux questions soulevées par ces premières analyses statistiques nécessite un accès aux expériences individuelles, ainsi que l'identification des plateaux de conductance de

chacune des expériences réalisées. Au vu du grand nombre d'expériences, cette tâche ne peut être exécutée que par un automate, et nous souhaitons que cette identification des plateaux de conductance soit réalisée sans *a priori* sur les valeurs attendues.

Nous pourrions notamment à la suite de cette analyse tracer des histogrammes des durées de vie des jonctions de section mono et bi-atomique, ainsi que les probabilités d'occurrence de telles structures. Nous verrons que ces analyses vont nous permettre de dégager un scénario de rupture des contacts, et, fait sans doute plus importante pour les études futures, définir les conditions optimales de formation des contacts.

I.2.2 Description de l'algorithme d'identification des plateaux de conductances

Comment isoler d'une manière automatique un plateau de conductance sur une trace $G(z)$?

En examinant l'allure des $G(z)$, la solution la plus simple est de définir un plateau par l'ensemble des points situés dans une fenêtre de conductance autour de la valeur la plus probable statistiquement. Cette méthode est simple, mais est basée sur un arbitraire : la position et la largeur de cette fenêtre. L'inconvénient de cette méthode est illustré sur la *Figure 33*

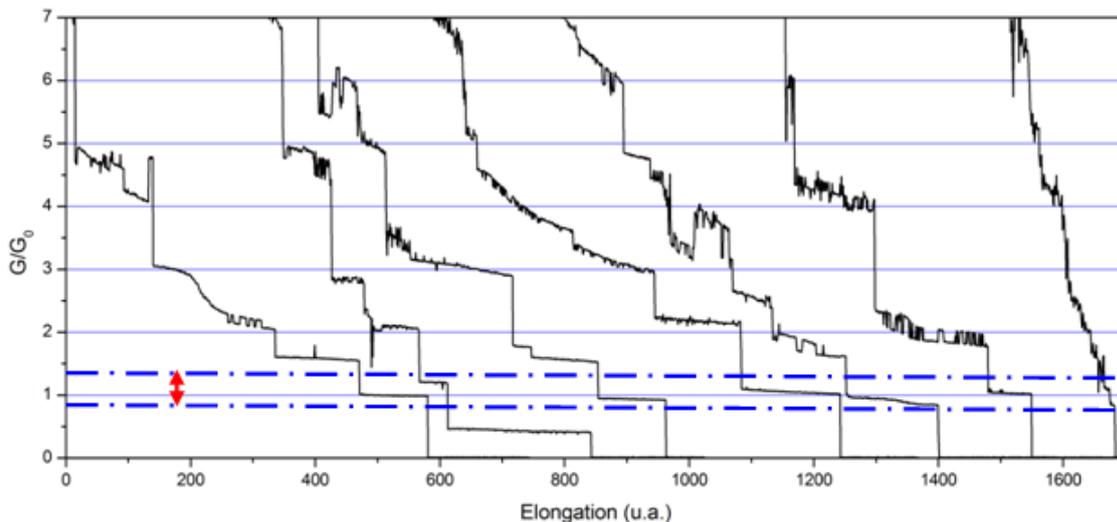


Figure 33 Quelques courbes de $G(z)$ choisies pour illustrer la diversité des situations des courbes, par exemple si on prend à gauche les deux premières courbes on voit des plateaux à $1,5G_0$ et à $0,5G_0$, qui ne seraient pas détectés par un algorithme de fenêtrage, sélectionnent les conductances à $G_0 \pm 20\%$.

où sont représentées quelques courbes extraites d'une série de mesures en MCBJ. La fenêtre choisie est ici définie à $\pm 20\%$ autour de G_0 . Nous pouvons voir sur certaines traces,

l'existence de plateaux à $1,5 G_0$ et à $0,5 G_0$, qui ne seront pas détectés par un algorithme de fenêtrage.

Une méthode de détection plus appropriée est sans doute la manière dont notre œil lit une telle courbe : un plateau sera repéré par les variations brutales de conductance qui l'encadrent. Ces variations brutales de conductance sont aisément mises en évidence en calculant la dérivée numérique des traces $G(z)$ comme représenté sur la *Figure 34*. Les sauts de conductance apparaissent très clairement dans la dérivée numérique. Ces sauts peuvent néanmoins être confondus avec de simples fluctuations de la conductance (encadré bleu sur la *Figure 34*).

Notre expérience nous a montré qu'un simple seuillage, où l'on ne considère que les variations relatives de la conductance supérieure à $\Delta G \geq 0,15G_0$ permettent d'éliminer efficacement la majorité de ces « faux évènements ».

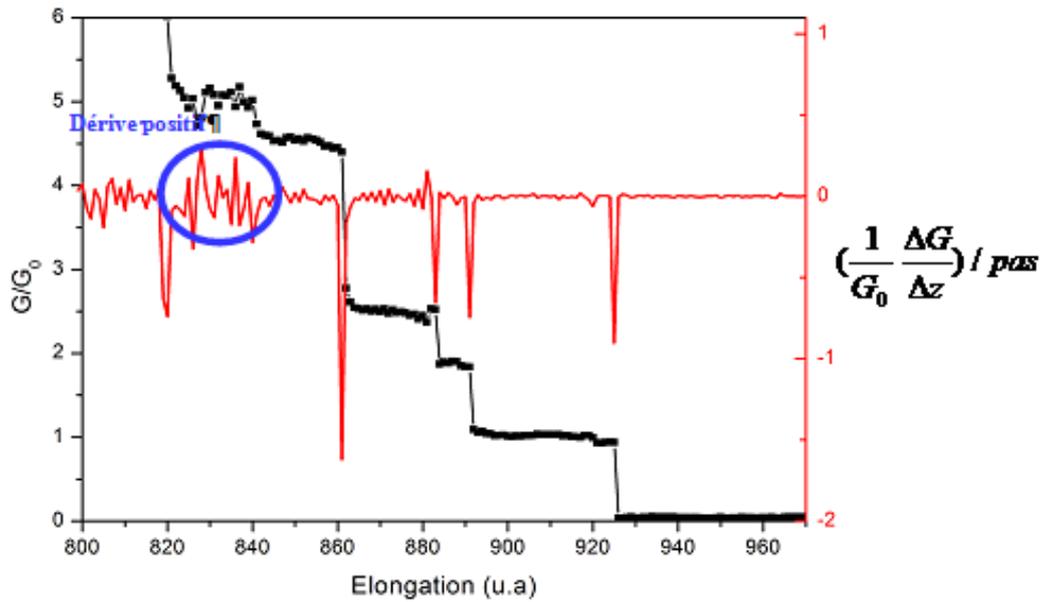


Figure 34 Représentation graphique de $G(z)$ et de sa dérivée numérique par rapport à l'élongation (dz), le pic en rouge représente la variation brutale de conductance entre deux plateaux. Un plateau de conductance sera encadré par 2 pics d'amplitude $\left| \frac{\Delta G}{\Delta z} \right| \geq 0,15.G_0$. Des fluctuations de conductance sur un plateau (encadré bleu) peuvent induire de fausses identifications.

Dans un même ordre d'idée, des fluctuations sur un même plateau de conductance vont résulter en une division de ce que l'œil considère comme un événement unique, en plusieurs plateaux, ce sera par exemple le cas pour la trace représentée sur la Figure 34. Pour minimiser ces problèmes, lorsque deux plateaux sont identifiés successivement (c'est à dire séparés par moins de 3 points sur une trace), ils seront assimilés à un seul plateau dans la suite de nos analyses.

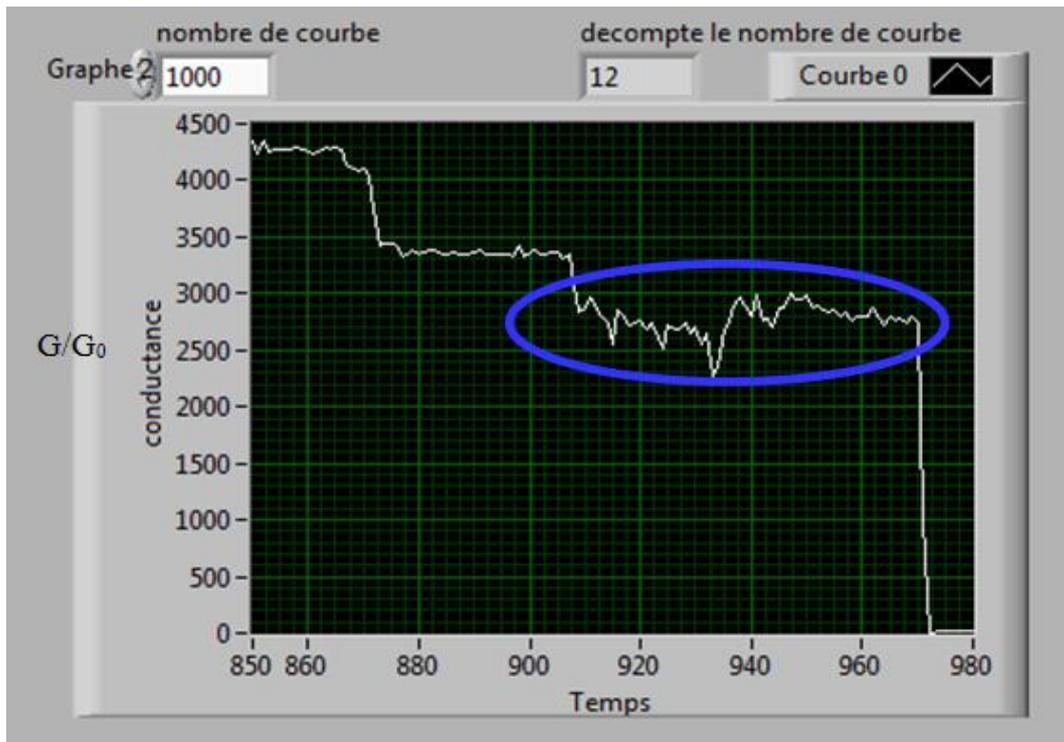


Figure 35 Dans la zone entourée en bleu, notre automate détecte 2 plateaux. Comme ces deux plateaux présentent une conductance moyenne très proche et qu'ils sont contigus, nous les considérerons comme un plateau unique.

A titre d'illustration des possibilités de cet automate d'analyse, la *Figure 36* présente une trace $G(z)$ ainsi que (en rouge) les séries de valeurs qui ont été assimilées à des plateaux par notre automate.

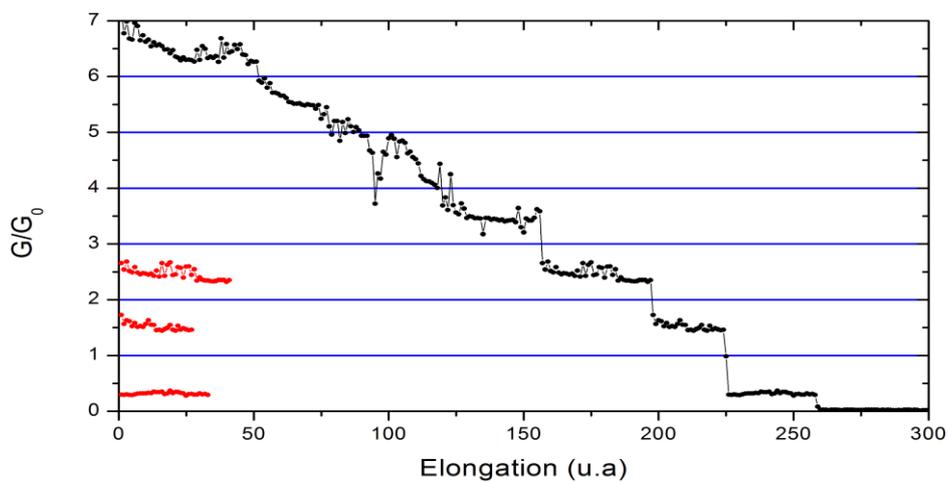


Figure 36 Exemple d'identification des plateaux de conductance sur une trace $G(z)$ (en noir). Les séquences de points correspondant aux plateaux détectés (pour une conductance inférieure à $3G_0$) sont représentées en rouge.

A partir de ces séries de points, il est maintenant possible, pour chaque plateau de calculer sa valeur moyenne (ou sa médiane), ainsi que sa durée (ou sa longueur).

Nous pouvons ainsi aisément construire par exemple un histogramme des valeurs moyennes de la conductance après l'extraction des plateaux individuels, comme présenté sur la *Figure 37*.

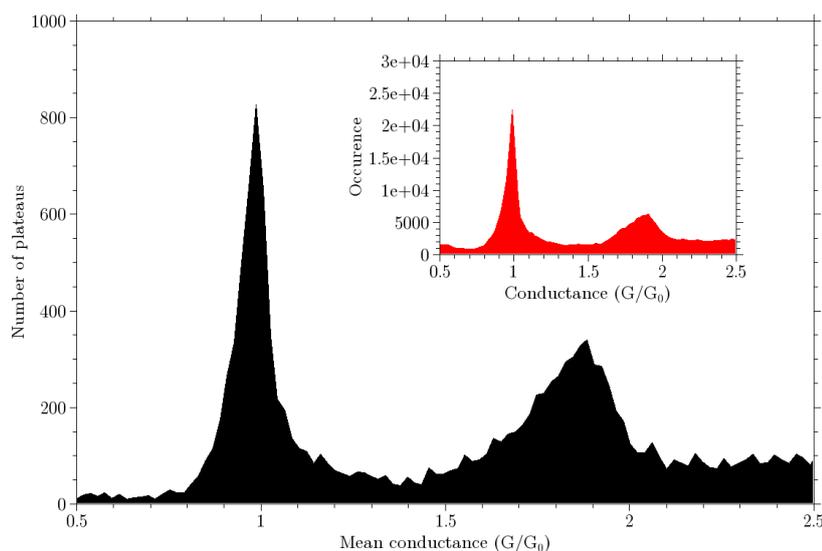


Figure 37 Histogramme des valeurs moyennes des conductances des plateaux identifiés par l'automate sur une série de 10000 traces $G(z)$. En insert l'histogramme des conductances de l'ensemble des données utilisées pour l'analyse. Les 2 histogrammes ont la même allure, ce qui indique que les plateaux à G_0 ne sont pas plus longs qu'à (par exemple) $1.1 G_0$, ils sont simplement observés plus fréquemment.

Dans cet histogramme, chaque plateau détecté, indépendamment de sa longueur, contribue pour 1 à une valeur de conductance moyenne dans l'histogramme. L'histogramme obtenu ainsi, a la même apparence que l'histogramme global des données (notamment les rapports de hauteur des pics à 1 et 2 G_0 sont sensiblement les mêmes). Cela montre que les plateaux ayant une conductance moyenne de $1G_0$ ne sont pas statistiquement les plus longs, ils sont simplement observés plus fréquemment [4].

II. Etude statistique de la durée de vie des contacts

Nous allons maintenant utiliser ces outils statistiques pour tenter de répondre à quelques questions simples :

- quelle est la durée de vie moyenne des contacts au cours de nos expériences ?
- quelle est leur longueur moyenne, et doit on parler de contacts ou de fils de section atomique ?

- ces valeurs sont-elles identiques pour un contact de section mono ou bi-atomique ?
- quelle est l'influence des paramètres expérimentaux, et notamment de la vitesse d'élongation sur ces valeurs ?

II.1 Méthode d'analyse

Pour obtenir des informations qui aient un sens statistique, nous allons analyser des séries de traces $G(z)$ réalisées en MCBJ avec une plaque-échantillon identique. Une série d'expérience comportera au minimum 75000 milles traces $G(z)$.

Ces traces vont être traitées à l'aide de notre automate en suivant cette procédure :

1. identification des plateaux de conductance sur chaque trace pour $G < 4G_0$
2. calcul de la valeur médiane de la conductance, et de la durée de chaque plateau
3. sélection des plateaux pour lesquels la conductance se trouve dans une fenêtre de 20% autour de la valeur 1 ou 2 G_0 soit :
 1. $0,8 < G < 1,2 G_0$
 2. $1,6 < G < 2,4 G_0$
4. calcul de l'histogramme des durées de vie τ permettant de tracer $p(\tau)$ en fonction de τ

A titre d'exemple la *Figure 37* représente l'histogramme des durées de vie d'une série de 34219 expériences réalisées avec une vitesse d'élongation de 142nm.s^{-1} .

Cet histogramme est parfaitement décrit par une exponentielle décroissante

$$p(t) = p_0 \exp \frac{-t}{\tau}$$

Cela correspond à l'allure typique des histogrammes obtenus par T. Leoni au cours de sa thèse avec un STM-BJ [37]. Une loi de décroissance de cette forme semble indiquer que le processus de rupture est un phénomène aléatoire, et que la probabilité de rupture p du contact pendant un intervalle de temps dt ne dépend que du temps :

$$p = \frac{dt}{\tau}$$

Dans le cas de la série de mesure de la *Figure 38*, un ajustement par une exponentielle décroissante donne une constante de temps $\tau = 0,67$ ms. Une durée de vie de cet ordre de grandeur est sans doute insuffisante si l'on souhaite réaliser des mesures à faible rapport signal

sur bruit sur notre jonction. On peut donc se demander quel est le facteur limitant la durée de vie du contact.

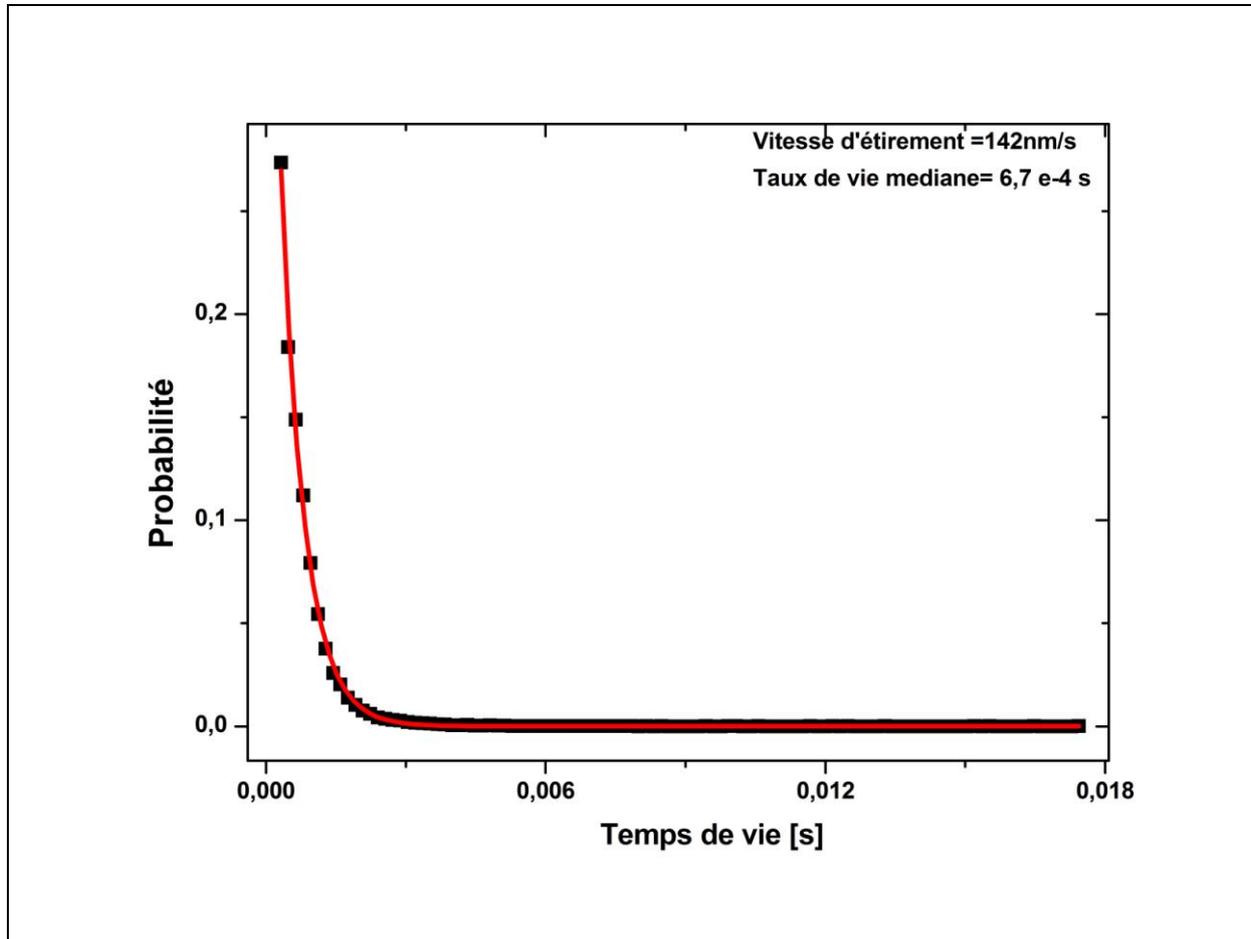


Figure 38. Histogramme de la durée de vie du plateau à $1G_0$ en MCBJ, pour une vitesse d'étirement de $142\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$, Histogramme constant à partir de 34219 expériences.

L'hypothèse la plus simple est que la rupture soit thermiquement activée, et que la durée de vie s'exprime par :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right)$$

où E_b va représenter la barrière d'énergie à franchir pour rompre le contact [58]. Mais l'on peut également imaginer que la rupture soit provoquée par des perturbations extérieures (comme des vibrations), ou encore par la contrainte appliquée à la jonction au cours de son élongation.

L'effet de la contrainte peut s'exprimer par le fait que E_b n'est pas constante, mais dépend de l'allongement, ou encore en exprimant la durée de vie par :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_b}{k_B T} - \alpha F\right)$$

où F va représenter la force de traction exercée sur le contact. Dans notre expérience cette force n'est pas constante puisque le système est en traction, la variation de cette force va dépendre de la vitesse de traction v_{el}

$$dF = (k_c \cdot v_{el}) dt$$

En supposant que la raideur du contact k_c est indépendante de la force appliquée. On s'attend donc à une dépendance de la durée de vie du contact à la vitesse de traction si la rupture est provoquée par la contrainte appliquée. Dans les deux autres hypothèses de rupture (thermiquement activée ou dû aux perturbations extérieures), la durée de vie doit être indépendante de la vitesse. Nous avons donc testé l'influence de la vitesse d'élongation des électrodes sur la durée de vie des contacts. La comparaison des valeurs obtenues nécessite quelques précautions. En effet, Nous avons précisé dans le chapitre 2, que l'estimation de la vitesse de traction en MCBJ peut-être entachée d'erreur puisque le facteur de démultiplication de la plaque échantillon est calculée à partir de paramètres géométriques déterminés par observation sous un microscope optique.

II.1.1 Mise en évidence des erreurs d'estimation de la vitesse d'élongation

Outre la détermination du facteur de démultiplication, il est également possible d'estimer directement la vitesse d'élongation au cours de nos expériences. En effet durant la phase de création du contact, nous pouvons observer la variation du courant tunnel en fonction du temps avant l'établissement du contact comme indiqué sur la trace $G(z)$ de la *Figure 39*.

$$I_t = V_{biais} e^{-\alpha \cdot z}, \quad \text{avec } Z = v \cdot t$$

Ce qui donne

$$I_t = V_{biais} e^{-\alpha \cdot v \cdot t}$$

Avec

$$\alpha = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\phi} = 2,29 \cdot 10^{10} m^{-1}$$

En prenant pour le travail de sortie de l'or une valeur de 5eV [44].

$$\ln(I_t) = -\alpha \cdot v (\log|V_{biais}|) t$$

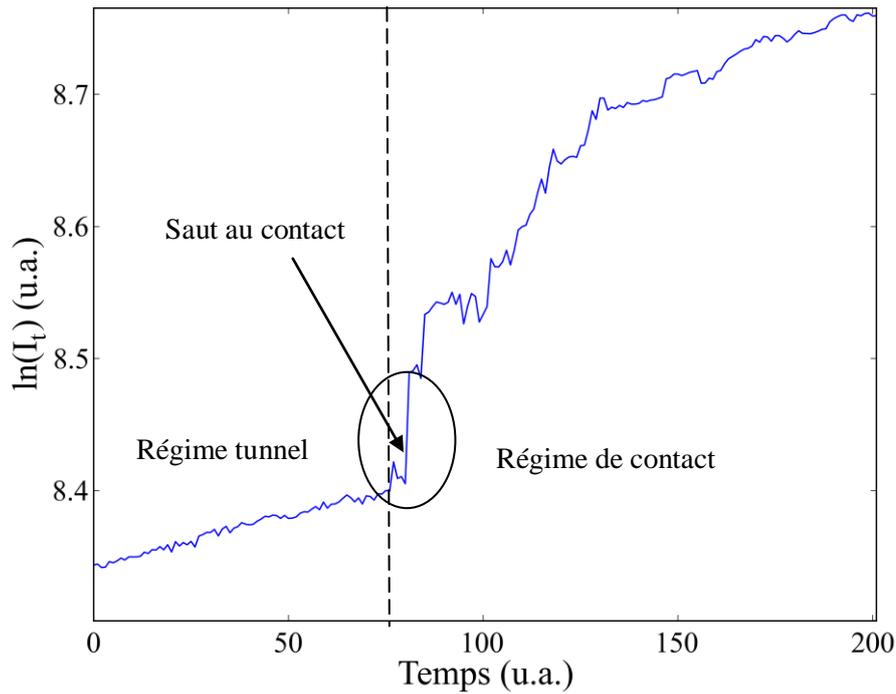


Figure 39 : Trace $G(z)$ enregistrée lors de la formation d'un contact. On visualise clairement la transition abrupte entre le régime tunnel et le contact.

En traçant $\log(I)=f(t)$, la pente va nous permettre de calculer la vitesse d'approche des électrodes. Les résultats obtenus figurent dans le tableau *Tableau 3*

Vitesse d'étirement (estimation) (V1)	Vitesse d'approche dans le régime tunnel (V2)	Rapport V1/V2
10,8	2,68	4
23,7	5,37	4,41
47,3	13,9	3,4

Tableau 3 : Comparaison des vitesses de traction en MCBJ

On voit clairement dans ce tableau que les vitesses obtenues par les deux méthodes sont différentes mais corrélées. Ceci nous confirme qu'il n'y a pas d'erreurs relatives sur la détermination de nos vitesses d'étirement mais juste une erreur absolue que nos deux méthodes de calcul ne nous permettent pas d'estimer. Car dans le cas de la détermination du facteur de démultiplication il y a une erreur inhérente aux mesures géométriques de la plaque

échantillon, et dans le cas de la variation du courant tunnel une erreur sur la valeur exacte du travail de sortie des électrodes utilisées. Une méthode de calibration absolue a été proposée par le groupe de H. van Kempen, basée sur le comportement oscillant de la conductance tunnel (oscillations de Gundlach) [36]. Elle n'est cependant pas applicable à l'air, car elle nécessite des polarisations de la jonction tunnel de plusieurs dizaines de volts.

II.2 Influence de la vitesse d'élongation sur la durée de vie des contacts

La série d'expérience présentée ici a été réalisée à l'aide de la même plaque-échantillon afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues aux différentes vitesses. Toutes les analyses ont été menées sur des traces $G(z)$ enregistrées pour une tension de polarisation de 130 mV. Les analyses sont ensuite réalisées sur des séries de 75000 traces en suivant le protocole décrit précédemment. Pour tracer l'histogramme de la durée de vie des plateaux à $1 G_0$ pour les différentes vitesses *Figure 40*.

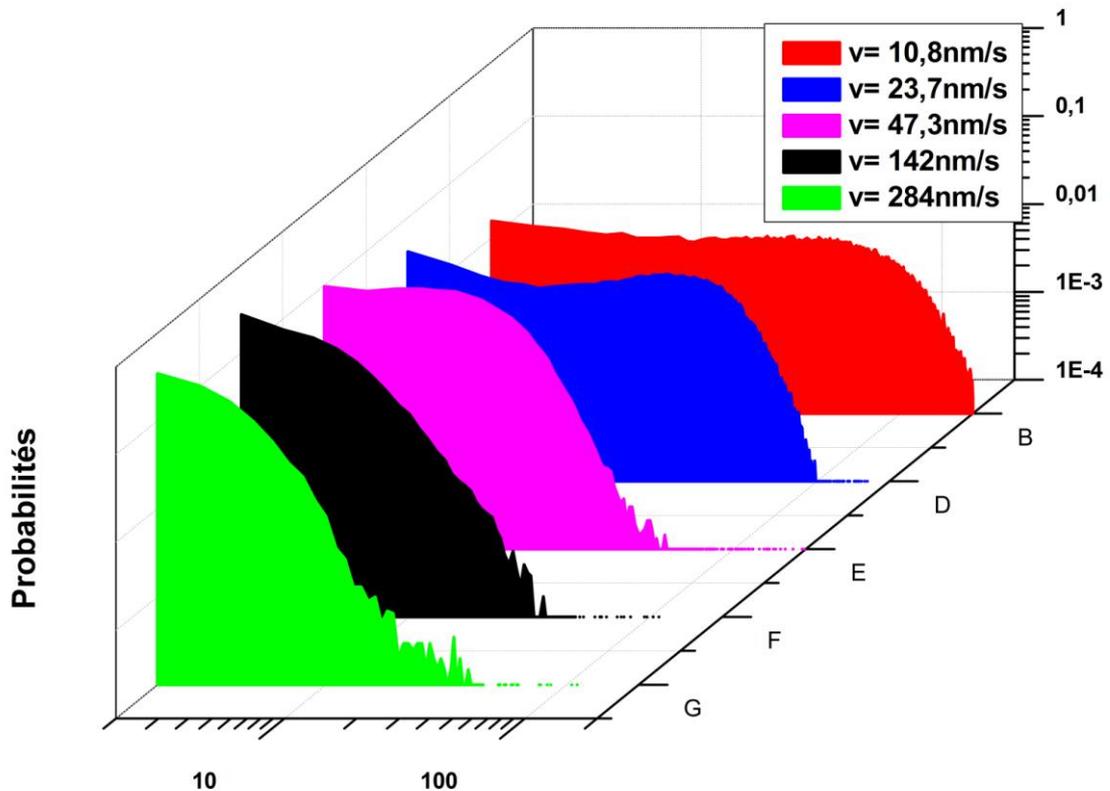


Figure 40 Histogramme de la durée de vie des plateaux à $1G_0$ pour différentes vitesses d'étirement en MCBJ. Chaque histogramme est construit à partir de 75000 expériences.

La première observation que l'on peut faire est que l'allure générale des histogrammes évolue avec la vitesse d'élongation. Pour des vitesses inférieures à $100\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ l'allure générale ne suit plus une exponentielle décroissante, mais plutôt une distribution autour d'un maximum de probabilité. Les résultats obtenus présentent une certaine similitude avec d'autres études [63, 3].

Diverses méthodes sont utilisables pour déterminer la valeur de ce maximum de probabilité, relever visuellement la position du maximum, calculer la valeur médiane de la distribution, ou encore approximer la distribution au delà de la valeur maximale par une exponentielle décroissante. Les 3 méthodes donnent des résultats assez semblables, comme précisé dans le *Tableau 4*.

Vitesse d'étirement [nm/s]	Valeur médiane de la durée de vie [s]	Durée de vie du fit [s]	Valeur la plus probable de la durée de vie [s]
10,8	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
23,7	$4,29 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
47,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
142	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
284	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4 Comparaison des valeurs du maximum de probabilité

Pour des raisons de simplicité, nous avons utilisé la valeur médiane pour représenter la variation de la durée de vie en fonction de la vitesse d'élongation. Dans la *Figure 41* nous avons représenté la durée de vie médiane des contacts dont la conductance est autour de G_0 et $2G_0$. Deux observations s'imposent :

- la durée de vie des contacts diminue lorsque la vitesse d'élongation augmente
- les valeurs obtenues et le comportement sont identiques pour les plateaux à 1 et $2G_0$.

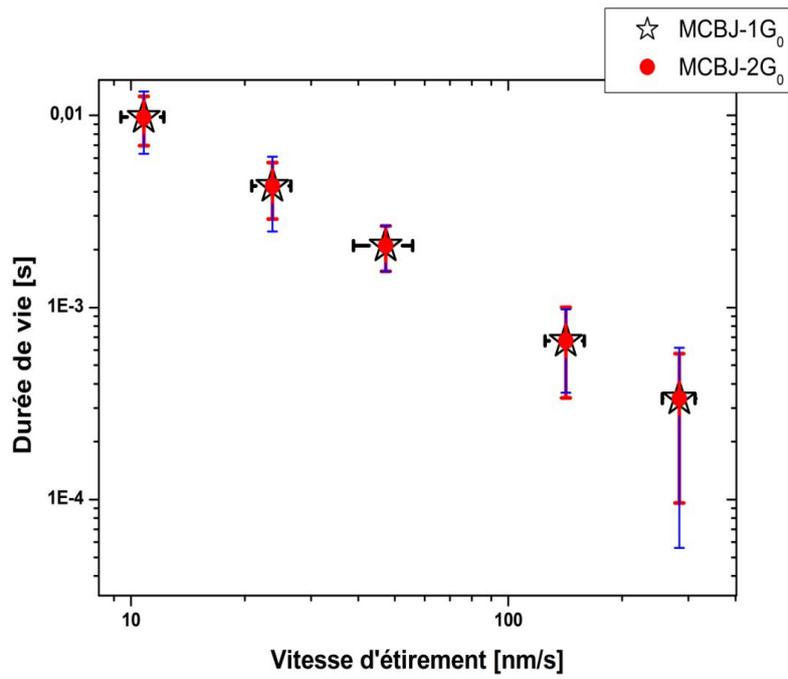


Figure 41 Variation de la durée de vie du plateau à $1G_0$ et $2G_0$ en fonction de la vitesse d'étirement.

Pour clarifier cette question de vitesse, nous avons complété les mesures précédentes par deux séries d'expériences en STM-BJ aux mêmes conditions de polarisation et pour des vitesses de 0,6, 4,7, 9,4, 50 et $1000\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. L'ensemble des résultats est repris sur la *Figure 42*.

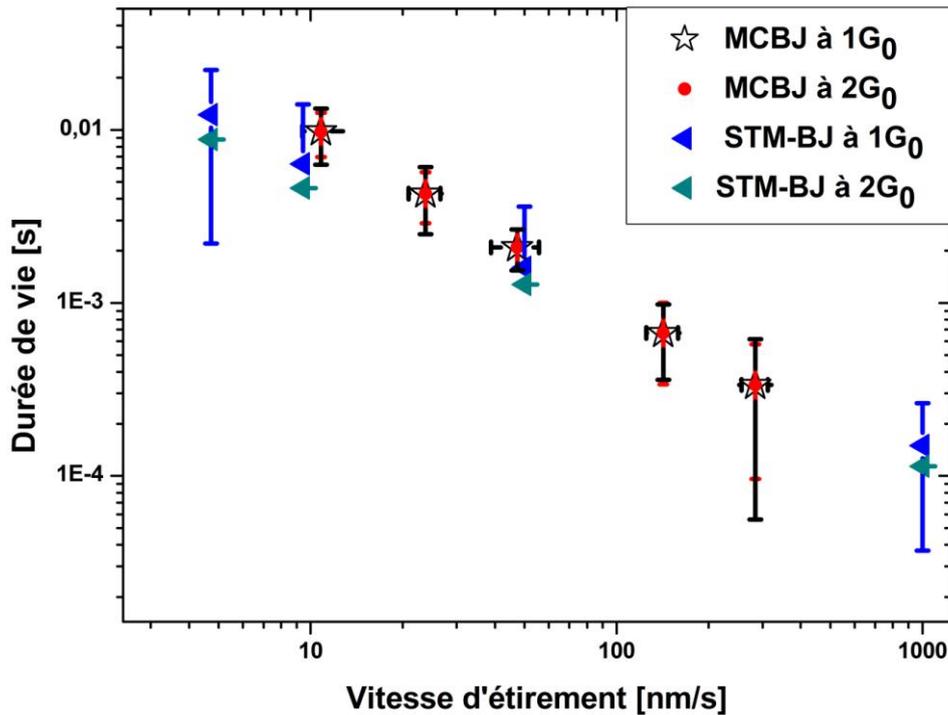


Figure 42 Durée de vie du plateau à $1G_0$ et $2G_0$ en fonction de la vitesse d'étirement. Sur ce graphe sont superposés des résultats obtenus en MCBJ et STM-BJ. Le bon accord entre les différentes valeurs indique que les erreurs d'estimations des vitesses en MCBJ sont inférieures à 1 ordre de grandeur.

On voit clairement sur cette *Figure 42* que les résultats obtenus par les deux techniques se recouvrent d'une manière satisfaisante, ce qui confirme que les erreurs faites dans l'estimation des vitesses d'élongation pour les plaques échantillons de MCBJ est inférieure à un ordre de grandeur. Nous verrons de plus dans la section suivante que les résultats obtenus par les deux techniques sont également en bon accord avec les résultats de la littérature.

Ces observations tendent à indiquer que ce sont les contraintes appliquées qui conduisent à la rupture, et que le phénomène est identique pour les contacts de section mono et bi-atomiques. Il est peut être plus explicite de tracer, non pas la durée de vie, mais l'allongement maximal avant rupture (qui est proportionnel à la durée de vie, la vitesse d'élongation étant constante), comme dans la *Figure 43*. On peut maintenant reformuler nos deux observations précédentes ainsi : l'élongation maximale de la jonction avant rupture est indépendante de la vitesse d'allongement et de sa section.

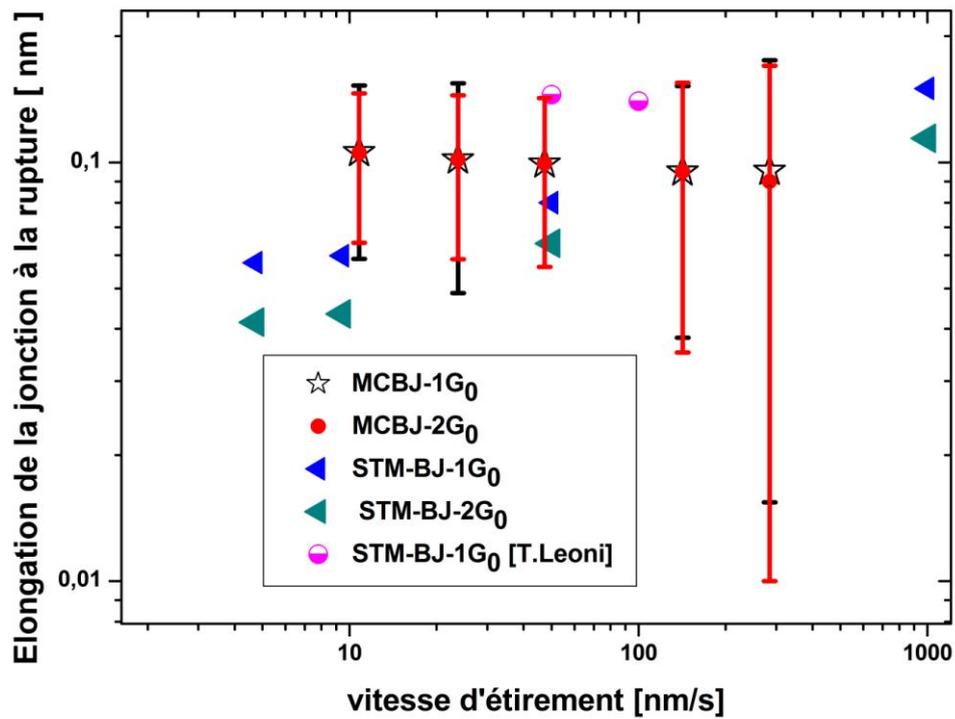


Figure 43 Longueur d'étirement du plateau à $1G_0$ et $2G_0$ en fonction de la vitesse d'élongation : Les longueurs des plateaux sont déduites des durées de vie en connaissant la vitesse de séparation des électrodes ou la vitesse d'élongation. La longueur à la rupture est indépendante de la vitesse.

Nous avons complété cette première analyse par un calcul des probabilités d'occurrence des plateaux de conductance à 1 et $2G_0$ respectivement P_1 et P_2 (Figure 44), toujours en fonction de la vitesse. La tendance est à nouveau très claire : la probabilité d'occurrence diminue lorsque la vitesse augmente.

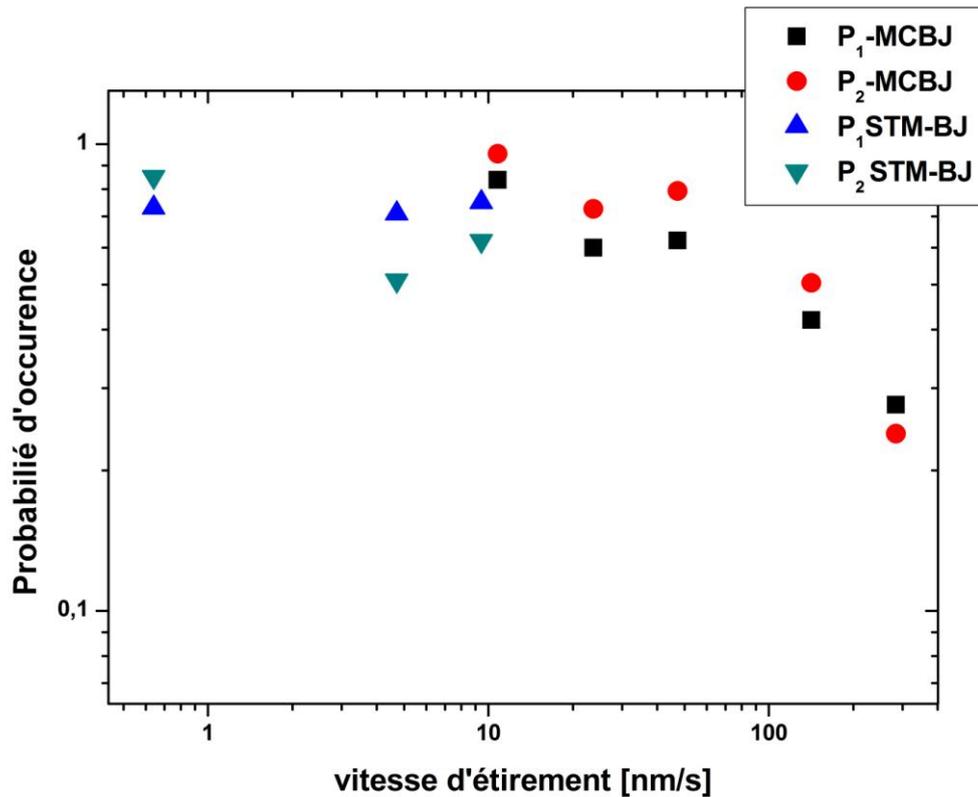


Figure 44 Probabilités d'occurrence des plateaux à $1G_0$ et $2G_0$ (P_1 et P_2) en fonction de la vitesse d'étirement. Les probabilités décroissent lorsque la vitesse augmente.

Nous sommes également capables de calculer la probabilité d'obtenir un plateau à 1 et $2G_0$ au cours de la même expérience, $P_{1\&2}$. Si l'on représente cette probabilité conjointe en fonction du produit des probabilités P_1 et P_2 sur la *Figure 45*, on observe très clairement que

$$P_{1\&2} = P_1 \cdot P_2$$

Cette égalité signifie qu'il n'y a pas de corrélation entre les deux événements, c'est-à-dire que : l'occurrence d'un plateau à $2G_0$ et $1G_0$ sont des événements statistiquement indépendants. Cela avait été montré par T. Leoni, pour des expériences en STM-BJ à une vitesse donnée ($100\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$). Cela est donc confirmé à différentes vitesses dans la présente étude.

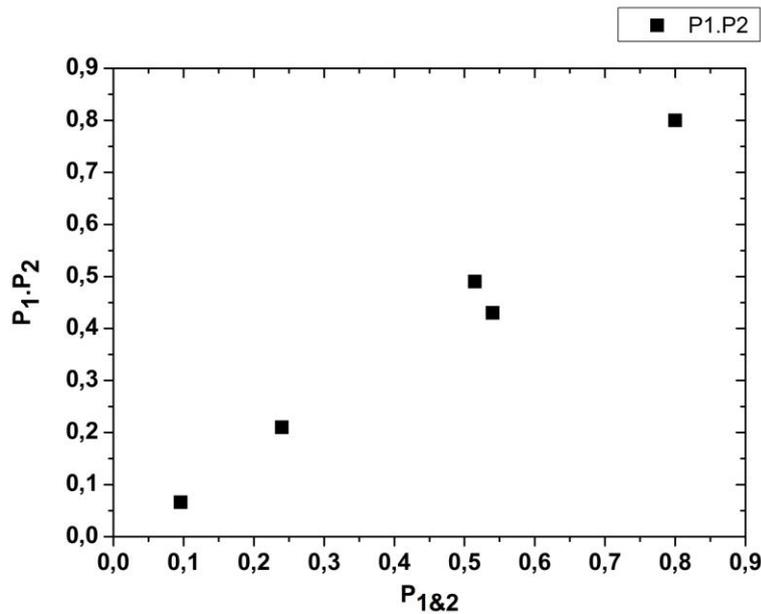


Figure 45 Produit de la probabilité $P_1.P_2$ en fonction de la probabilité d'occurrence $P_{1\&2}$ d'un plateau à $1G_0$ et $2G_0$ sur une même courbe (P_1 , P_2 sont les probabilités de présence d'un plateau à $1G_0$ et $2G_0$ respectivement). Chaque point correspond aux d'expériences effectuées à une vitesse d'étirement donnée.

II.3 Mécanisme de rupture

A l'aide de l'ensemble des faits expérimentaux obtenus précédemment, nous allons comparer nos résultats avec ceux de la littérature existante quand cela est possible, et proposer un mécanisme de rupture des contacts. Pour résumer les résultats obtenus au laboratoire avec la MCBJ et le STM-BJ:

1. la durée de vie des contacts diminue lorsque la vitesse d'élongation augmente, ce comportement est identique pour les plateaux à 1 et $2G_0$
2. l'élongation maximale de la jonction avant rupture est indépendante de la vitesse d'élongation et de sa section.
3. la probabilité de formation d'un contact diminue lorsque la vitesse augmente.
4. l'occurrence d'un plateau à $2G_0$ et $1G_0$ sont des événements statistiquement indépendants

La première observation, est en bon accord avec les résultats expérimentaux déjà publiés par les équipes de M. Tsutsui [57] et Huang et al. [25], qui ont réalisé des études similaires en MCBJ et STM-BJ respectivement, comme le montre la Figure 46.

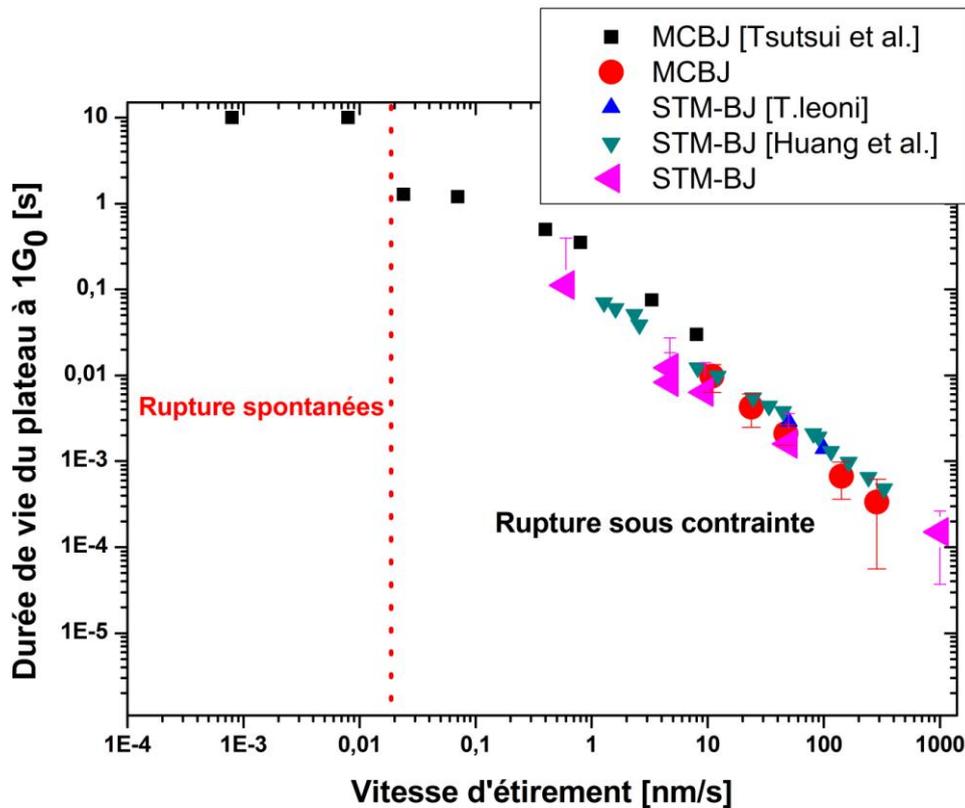


Figure 46 . Durée de vie du plateau à $1G_0$ en fonction de la vitesse d'étirement obtenue par la MCBJ et STM-BJ qui fit bien avec la littérature.

L'équipe de M. Tsutsui a mis en évidence en 2008 deux régimes de rupture des contacts : rupture spontanée par le biais de l'agitation thermique à de très faibles vitesses (inférieures à $1\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$) puis rupture induite par la contrainte pour des vitesses supérieures. L'ensemble de nos résultats confortent la pertinence de notre analyse statistique, confirment les résultats déjà publiés par ces deux équipes indépendantes, et les complètent par la statistique de la durée de vie des contacts de section diatomique.

La gamme de vitesse que nous avons étudiée correspond donc à un régime de rupture où la contrainte accumulée dans la jonction tend à réduire fortement la barrière d'énergie effective de rupture. La barrière de rupture thermique ayant été estimée à $0,8\text{eV}$ par l'équipe de M. Tsutsui [57] d'après leurs mesures à très faible vitesse, en bon accord avec certaines estimations théoriques [46].

Cette hypothèse est confirmée par l'indépendance de l'élongation maximale de la jonction avant la rupture par rapport à la vitesse d'élongation. Cette valeur constante (entre 0,1 et 0,15

nm dans notre étude), est également en bon accord avec la littérature déjà publiée [25], et suggère que la rupture se produit à une longueur spécifique de la chaîne.

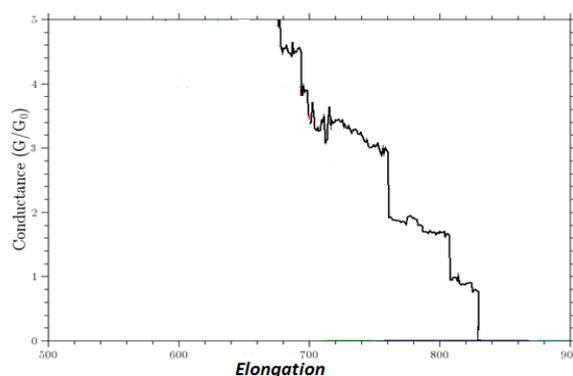
Ce mécanisme a été mis en évidence dans des expériences réalisées en STM [10] et en AFM conducteur à basse température (4K) [21]. Ces deux études montrent que la rupture de la chaîne monoatomique se produit pour une longueur comprise entre 0,1 et 0,25nm, cette valeur maximale correspondant à la distance entre deux atomes d'or dans un contact à basse température. L'étude par AFM de G. Rubio-Bollinger [22] montre en outre que la force à la rupture est de $1,5\text{nN} \pm 0,5\text{nN}$.

Si nous assimilons le contact à un ressort, la force à la rupture $F_R = k.L_R$ où L_R est l'allongement à la rupture et k la constante de raideur du contact. Nous pouvons ainsi extraire de nos mesures une constante de raideur du contact de $k = 10-15 \text{ N.m}^{-1}$, ce qui est à nouveau en très bon accord avec les mesures AFM citées précédemment. L'aspect surprenant de nos résultats réside cependant dans le fait que ces résultats soient équivalents pour un contact de section mono ou bi-atomique. Cette similarité peut-être mieux comprise au jour des calculs de probabilité présentés dans la section précédente.

En effet, ces résultats montrent clairement que le processus de rupture de la jonction n'est pas séquentiel puisque l'occurrence d'un plateau à 2 ou $1G_0$ sont des événements statistiquement indépendants. Ceci va à l'encontre d'une hypothèse simple où l'on considèrerait que la rupture du contact se produirait comme la rupture d'une corde dont les torons vont se briser l'un après l'autre (*Figure 47*).



(a)



(b)

Figure 47 Analogie entre la rupture séquentielle des torons d'une corde contrainte (a) et la fermeture séquentielle des canaux de conduction d'une jonction d'or (b). cependant cette analogie n'est pas adaptée au vu de nos analyse statistiques.

Cette indépendance est illustrée sur la figure suivante où l'on voit que certains contacts se brisent après un plateau de conductance à $2G_0$, sans présenter de plateaux à $1G_0$.

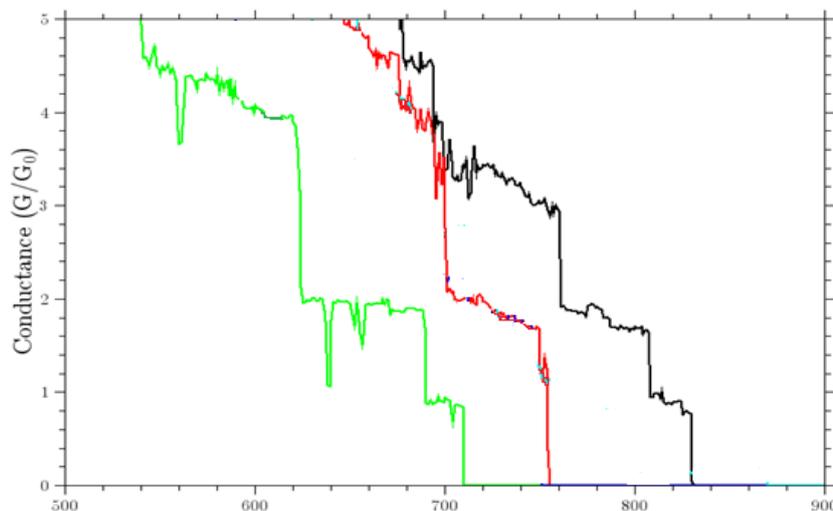


Figure 48 : La rupture de la conductance n'est pas toujours séquentielle

Cela peut s'expliquer par la structure complexe du contact en cours d'étirement, obtenue par des simulations de dynamique moléculaire [11]. Ces simulations montrent que le contact a une structure asymétrique au cours de l'étirement. Cela signifie que la contrainte appliquée aux différentes liaisons Au-Au n'est pas homogène. Lors de l'élongation, la raideur du contact augmente, ainsi que l'énergie élastique accumulée, et la seule manière de relaxer une partie de cette énergie sera la rupture de la liaison qui est la plus en contrainte.

Ainsi on peut expliquer notamment le comportement observé dans notre étude qui est équivalent pour un contact contenant un ou deux atomes dans sa section. Dans les deux cas, la relaxation de la contrainte trouve son origine dans le même phénomène physique : la rupture d'une liaison Au-Au du contact lorsque la limite d'élasticité est dépassée. L'énergie libérée par cette rupture (toujours dans l'hypothèse d'un contact élastique), compte tenu des allongements et de la raideur à la rupture que nous avons extraite de nos mesures est dans la gamme de 0,3-0,7eV. Sachant qu'au moment de la rupture le contact est sous contrainte, cette quantité d'énergie est suffisante pour provoquer un réarrangement des atomes du contact, ou provoquer la rupture d'une autre liaison.

On comprend mieux alors l'indépendance statistique de l'occurrence des contacts contenant un ou deux atomes dans leur section. Si nous considérons un contact de section bi-atomique, l'énergie libérée par la rupture d'une liaison suffit soit à provoquer la rupture de la dernière liaison, soit à provoquer une réorganisation des atomes du contact, ce qui conduira

respectivement soit à la rupture du contact après le plateau de conductance à $2G_0$, soit à la formation d'un contact dont la structure est décorrélée de la précédente. Dans ces deux cas de figure précédente, on comprend parfaitement que les plateaux de conductance à 1 et $2G_0$ soient statistiquement indépendants.

II.4 Conditions optimales de formation des contacts

D'après les résultats précédents, il est clair, que si l'on souhaite réaliser à température ambiante des expériences sur de tels contacts qui nécessitent un temps d'acquisition relativement long (par exemple des mesures spectroscopiques à faible rapport signal sur bruit comme celles réalisées à basse température [51]), il est nécessaire de travailler dans des conditions qui limitent les contraintes appliquées à la jonction. Cela signifie travailler avec des vitesses d'élongation les plus basses possibles.

Mais même dans cette situation, il est impropre de parler de la formation de fils atomiques à température ambiante. Statistiquement, la longueur moyenne avant rupture n'excède en effet pas 30 à 40% de la distance interatomique entre atomes d'or, même si certaines expériences à basse température montrent la formation de chaînes dont la longueur peut dépasser 2 nm [10, 63, 21] Dans ces expériences lorsque la limite élastique du contact est dépassée, une partie de la contrainte est relaxée par l'entrée d'un nouvel atome dans le contact, ce qui provoque son allongement et donc la diminution de l'énergie élastique stockée.

Ce type de phénomène n'est qu'anecdotique à température ambiante. Nous avons estimé d'après nos résultats la probabilité d'obtenir au cours d'une expérience des contacts de section atomique dont la durée de vie serait supérieure à 10ms et à 50ms (*Figure 49*). Cette figure montre qu'au-delà d'une vitesse d'étirement de 20nm s^{-1} , la probabilité d'obtenir un contact dont la durée de vie excède quelques dizaines de ms, où un contact monoatomique dont la longueur excède le nm (c'est à dire un fil atomique dont la longueur excède 3 atomes) est négligeable.

Cette information, va s'avérer très précieuse pour de futures mesures menées à l'aide de ce banc expérimental. Savoir à conditions expérimentales données, quelle est la probabilité d'obtenir un contact correspondant à certaines spécifications de durée de vie ou de longueur, permettra rapidement de jauger la faisabilité d'une expérience, et de déterminer le nombre de mesures nécessaires.

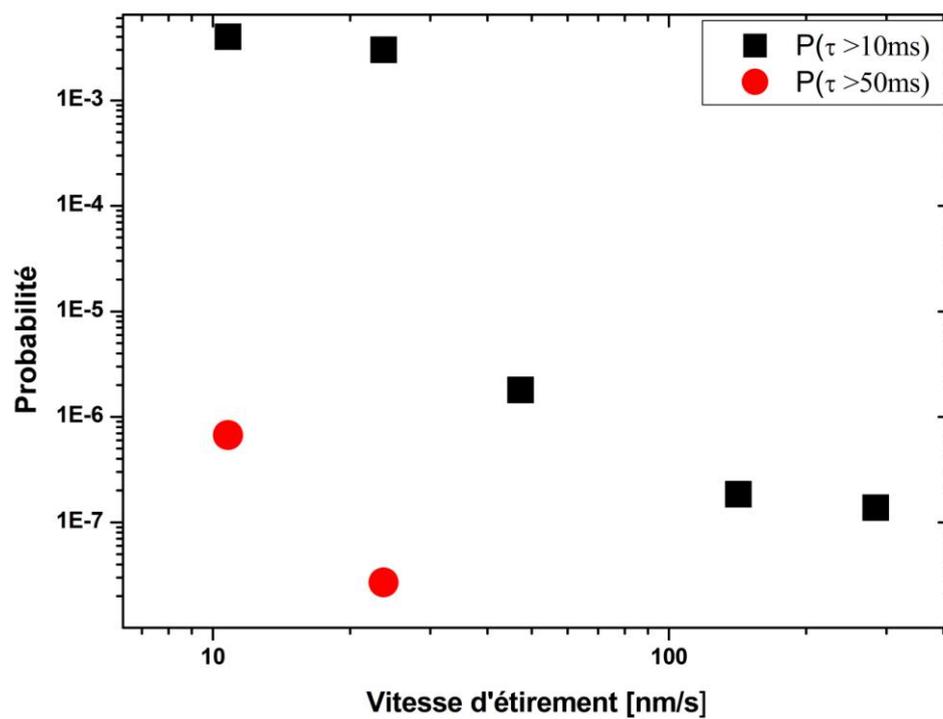


Figure 49. Probabilité d'obtenir des contacts de section atomique dont la durée de vie est supérieure à 10ms et 50ms en fonction de la vitesse d'étirement.

III. Etudes préliminaires sur une molécule

III.1 Mesure de la conductance d'une molécule unique d'octanedithiol en STM

Fort de notre expérience sur la formation des contacts métalliques, nous souhaitons bien évidemment poursuivre les expériences préliminaires présentées au chapitre 2 sur la conductance d'une molécule unique en utilisant notre MCBJ. Ces études supplémentaires n'ont cependant pas été possibles durant ma thèse : la céramique piézoélectrique de notre MCBJ s'est en effet détériorée, et son remplacement n'a pas été possible avant la rédaction du présent manuscrit.

Nous avons cependant décidé de poursuivre ces expériences préliminaires en nous inspirant des travaux publiés par W. Haiss en 2004 [23] qui a présenté une méthode alternative de mesure de la conductance d'une molécule unique en utilisant en STM.

L'idée est ici d'utiliser un STM dans un mode de fonctionnement plus classique. Le principe est le suivant : nous allons positionner la pointe d'un STM au dessus d'une surface d'or recouverte d'une faible proportion de molécules métallophiles, en l'occurrence des octanedithiols. Ces molécules sont susceptibles de diffuser sous la pointe du STM, et si la géométrie le permet (notamment si la distance pointe surface est comparable à la longueur de la molécule), de venir ponter la pointe et la surface (Figure 50).

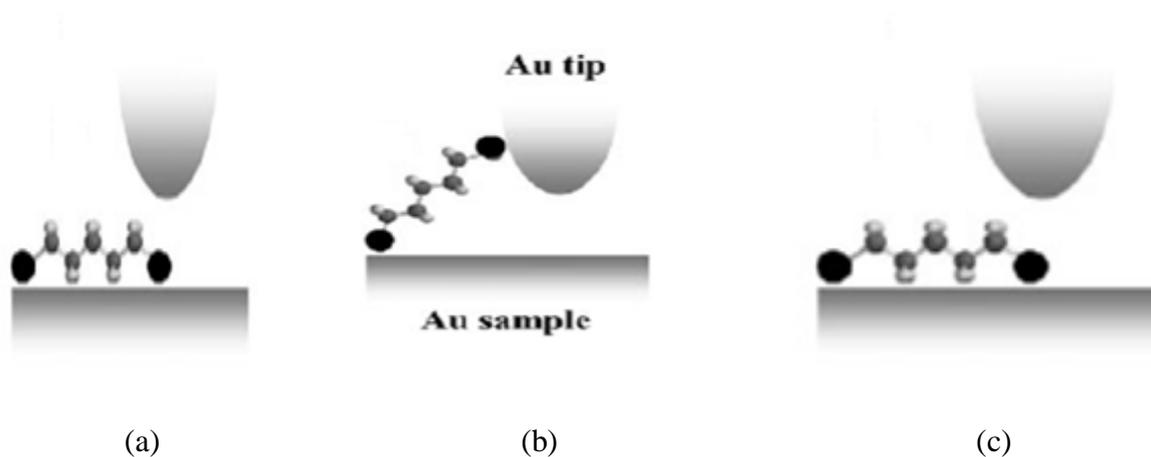


Figure 50 Principe de la mesure de la conductance d'une molécule unique en STM-(a) les molécules sont libres sous la pointe maintenue à une distance fixée par rapport à la surface, (b) une molécule vient ponter entre la pointe et la surface, (c) la molécule est déconnectée [23].

Si la boucle de régulation du microscope est active ces évènements vont se traduire par du bruit sur le signal z enregistré, mais si la boucle est inactive, la connexion d'une molécule devrait induire une brusque variation du courant tunnel enregistré. En effet la connexion d'une molécule entre les deux électrodes va se traduire par l'ouverture d'un nouveau canal de conduction en parallèle de la jonction tunnel, et donc par une augmentation du courant mesuré. Cette variation de courant peut-être de petite amplitude, connaissant les faibles facteurs de transmission associés aux molécules organiques en général, et aux alcanedithiols en particulier.

Nous avons réalisé nos expériences avec un STM sous vide (VT-Omicron), en utilisant des pointes et des surfaces d'or dont la préparation est détaillée au chapitre 2. Avant introduction dans l'enceinte, les surfaces d'or ont été immergées 30 secondes dans des solutions millimolaires d'octanedithiol dans le dichlorométhane, puis soigneusement rincées avec le même solvant. Avant la mesure, les pointes ont été systématiquement nettoyées par bombardement électronique.

Le protocole de mesure est le suivant : après avoir choisi un courant de consigne, et laissé le microscope se stabiliser, la boucle de régulation est désactivée durant une période de 500ms. Durant cet intervalle de temps le courant tunnel est enregistré via une carte d'acquisition à une fréquence d'échantillonnage de 32768 Hz (la bande passante du convertisseur courant tension du STM utilisé étant limitée à 10 kHz).

Pour de telles mesures, il est indispensable de travailler avec un STM où les dérives (notamment verticales de la pointe) sont minimales. La Figure 51 présente un enregistrement du courant tunnel, boucle de régulation désactivée, pour un courant de consigne de 1 nA.

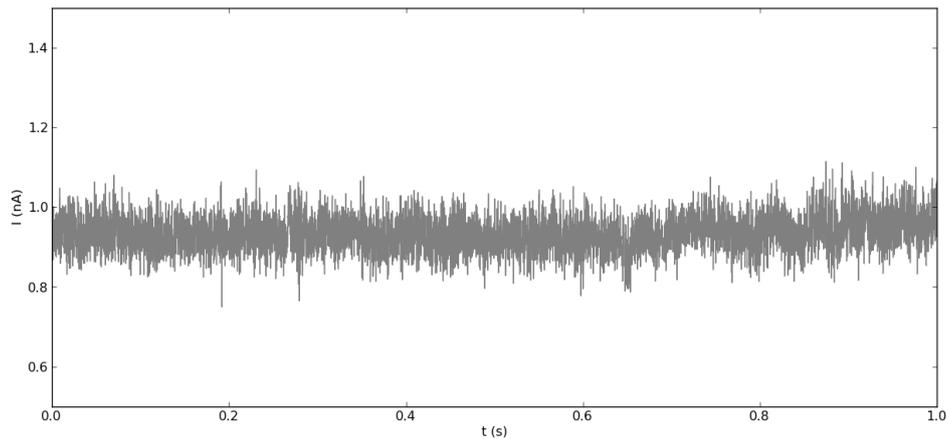


Figure 51 Enregistrement du courant tunnel en fonction du temps –boucle de rétroaction désactivée.

On notera sur cette *Figure 51* que les variations du courant tunnel n'excèdent pas 10% de la valeur de consigne choisie, et que l'on ne note pas de variation lente du courant mesuré sur la période d'enregistrement. Ce qui nous assure d'une dérive de la distance pointe surface très inférieure au dixième d'Å sur une période d'une seconde.

Des expériences témoins ont été menées sur des surfaces d'or propre. Dans ces conditions des variations abruptes de courant ont été enregistrées. Une trace typique est représentée sur la *Figure 52*.

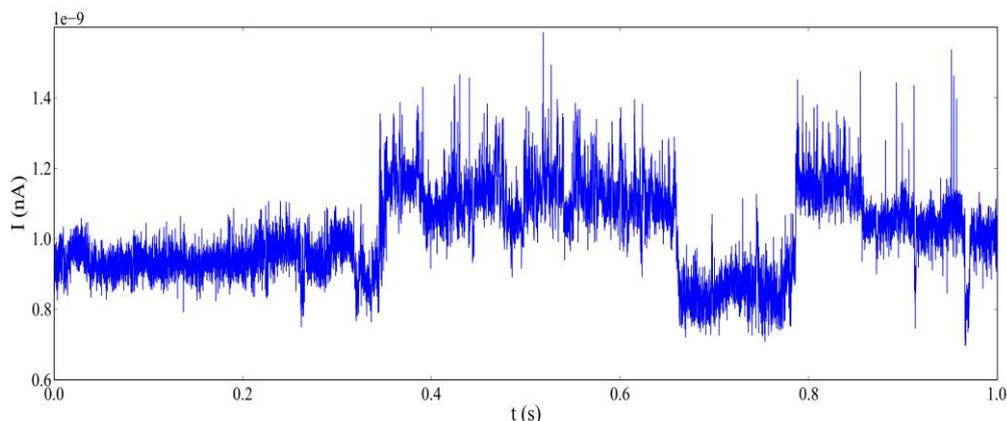


Figure 52 Trace $I(t)$ enregistrée en l'absence de molécules. I_0 de 1nA, une polarisation de 600 mV et une fréquence d'échantillonnage de 32768 Hz. On observe des variations brutales de courant qui ne peuvent être attribuées à la connexion de molécules.

Ces variations de courant ne peuvent ici qu'être attribuées à une variation rapide du gap tunnel séparant les électrodes. Ce qui peut par exemple se produire si un atome d'or diffuse sous la pointe. On note également sur cet enregistrement que la mesure du courant tunnel est entaché d'un bruit important (bruit gaussien, $\sigma=0,1\text{nA}$). Il n'est donc pas question comme précédemment de détecter directement dans le signal d'éventuels sauts de conductance. Il a été nécessaire au préalable de filtrer le signal. Les détails de l'algorithme de filtrage utilisé figurent en annexe (II).

L'hypothèse sur l'origine des sauts de conductance est confirmée sur la Figure 53 où l'on a reporté la valeur moyenne des sauts de courants normalisée au courant de consigne, pour différentes valeurs de celui-ci. On y note que l'amplitude normalisée des sauts est indépendante du courant de consigne, ce qui est une preuve que les variations de courant mesurées correspondent effectivement à une modification de la dimension du gap tunnel.

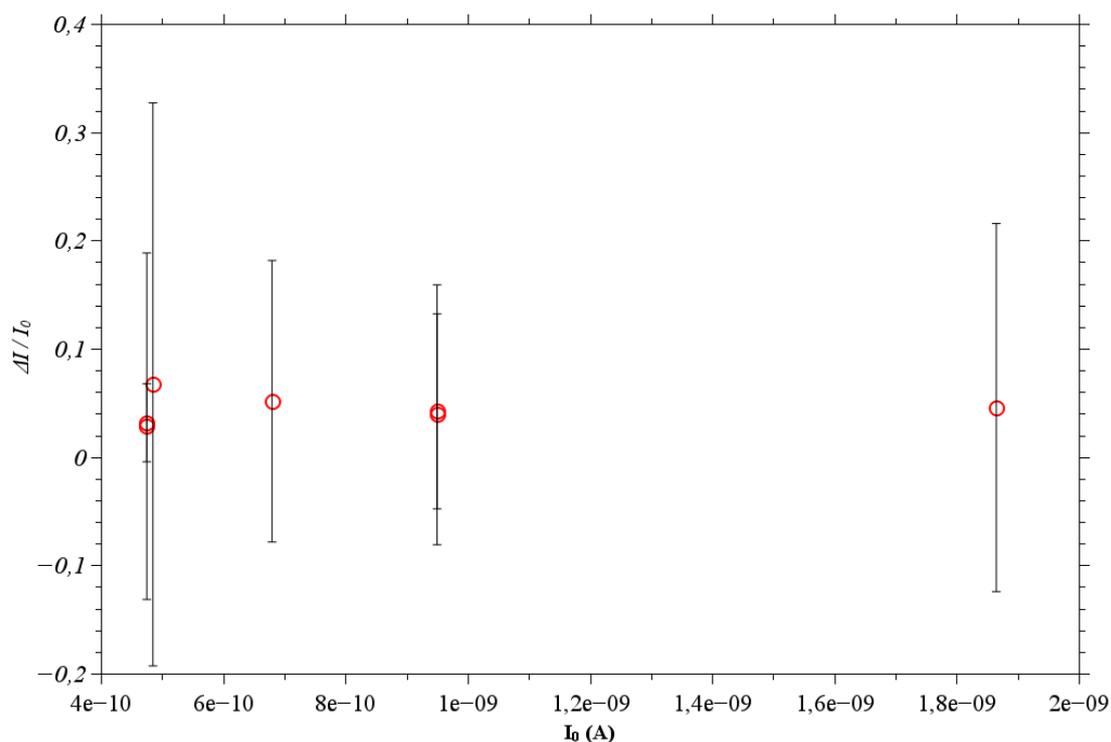


Figure 53 Valeurs moyennes des sauts de courants enregistrées sur de l'or nu. Les variations de courant sont normalisées au courant de consigne. Tension de polarisation : 100 mV. Valeurs moyennes calculées sur 512 traces d'une durée de 500 ms pour chaque valeur de courant de consigne.

Le même type d'expériences a ensuite été réalisé sur des surfaces d'or recouvertes des molécules d'octanedithiols. Des sauts de courant sont également observés, un exemple de trace est représenté sur la *Figure 54*.

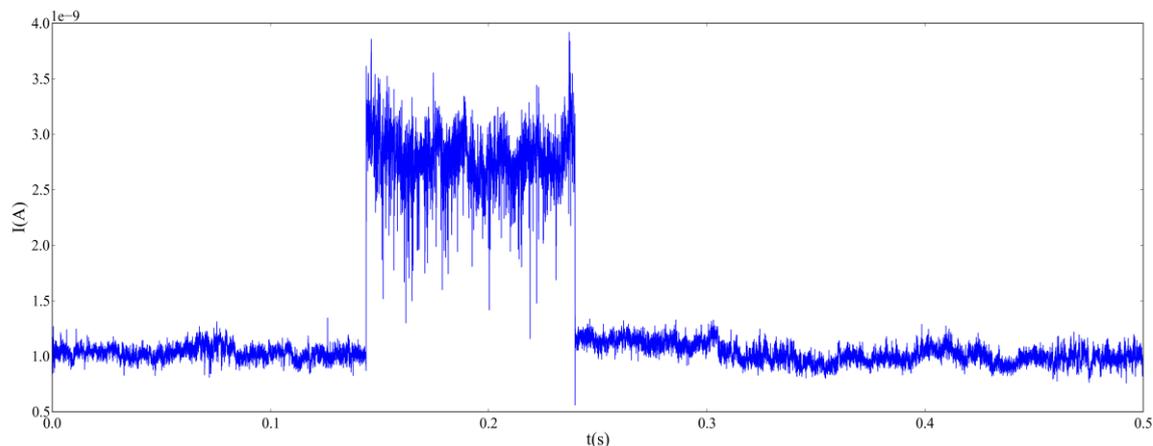


Figure 54 Variations du courant tunnel observé sur une surface d'or recouverte de molécules d'octanedithiols. Courant de consigne $I_0=1nA$, tension de polarisation 100mV. Pour des raisons de clarté, une variation de grande amplitude est représentée ici.

Le saut représenté n'est pas caractéristique des valeurs moyennes relevées sur un grand nombre d'expériences. La *Figure 55* présente les valeurs moyennes des variations de courant

tunnel calculées sur des ensembles de 1024 expériences, ce, pour différentes valeurs du courant de consigne.

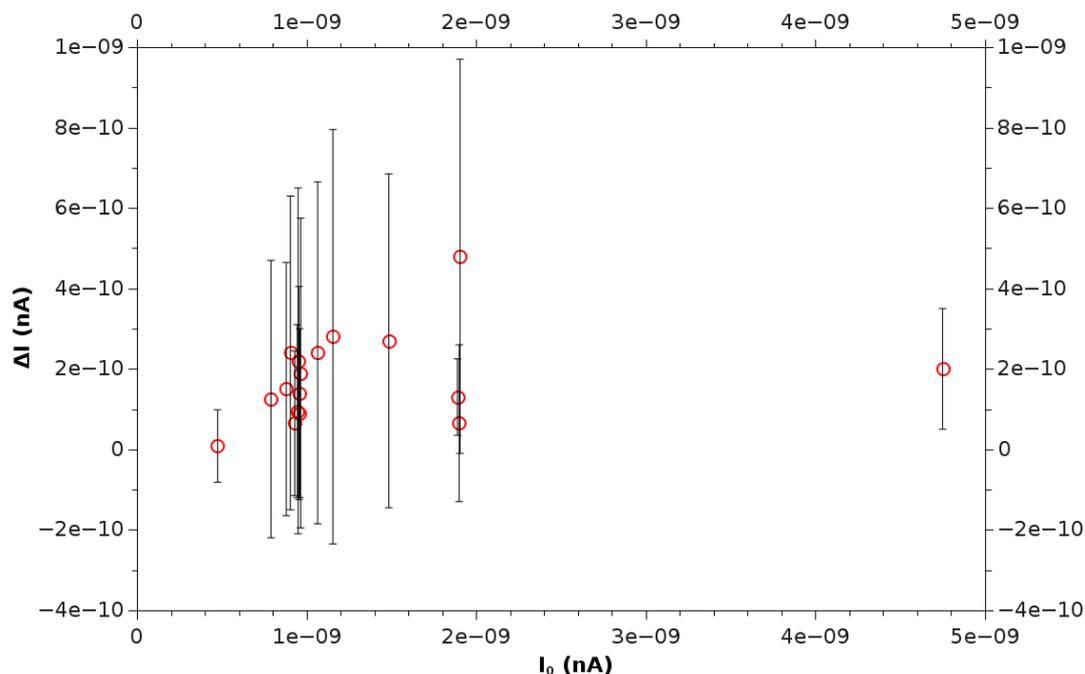


Figure 55 Valeurs moyennes des sauts de courants enregistrées sur une surface d'or recouverte de molécules d'octanedithiols. Tension de polarisation : 100 mV. Valeurs moyennes calculées sur 1024 traces de 500 ms.

L'ensemble des valeurs analysées nous permet d'extraire une valeur moyenne de la variation de courant mesurée de $0,18\text{nA} \pm 0,1\text{nA}$, soit une conductance associée à une molécule d'octanedithiol $G_{\text{mol}} = 2,3 \cdot 10^{-5} G_0 \pm 1,4 \cdot 10^{-5} G_0$. Cette valeur est en excellent accord avec les valeurs publiées qui sont listées au chapitre 1 [29, 25]. Il est à noter que l'incertitude sur la valeur mesurée est inférieure à 50 %, ce qui est bien meilleur que l'incertitude par exemple, sur la détermination de la conductance d'une molécule de bipyridine présentées au chapitre 3 paragraphe I.1.

Il apparaît donc que, bien que lourde à mettre en œuvre cette technique de mesure est extrêmement intéressante au vu des premiers résultats obtenus. La poursuite de ces expériences sera sans doute pleine d'enseignements, notamment si l'on compare les résultats obtenus dans les mêmes conditions à des expériences réalisées à l'aide d'une jonction brisée. En effet dans les expériences STM, en effet, il n'y a pas de contraintes appliquées ni aux électrodes, ni à la molécule au cours de la mesure. Ce qui est une voie possible pour tester l'influence des contraintes sur les valeurs de conductance mesurées. Ces contraintes sont sans doute une source importante de dispersion dans les mesures reportées dans la littérature, comme suggéré dans l'étude publiée en 2009 par l'équipe L. Venkataraman [48].

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ma thèse montre que les contacts métalliques formés par les techniques de jonctions brisées ont des durées de vie extrêmement brèves, inférieures généralement à la dizaine de ms, car ils sont limités par les sollicitations mécaniques appliquées aux jonctions. Ces résultats sont en bon accord et complètent la littérature déjà existante à ce sujet.

En conclusion il me semble intéressant de confronter ces résultats à certaines expériences marquantes de la littérature, notamment les expériences combinant les mesures de conductance et de force appliquée aux jonctions métalliques ou moléculaires. Les expériences pionnières de G. Rubio menées sur un contact d'or à l'aide d'un AFM sous vide à basse température (4K), publiées en 1996 [21] et complétées en 2001[22], sont résumées par une figure extraite de sa publication (*Figure 56*).

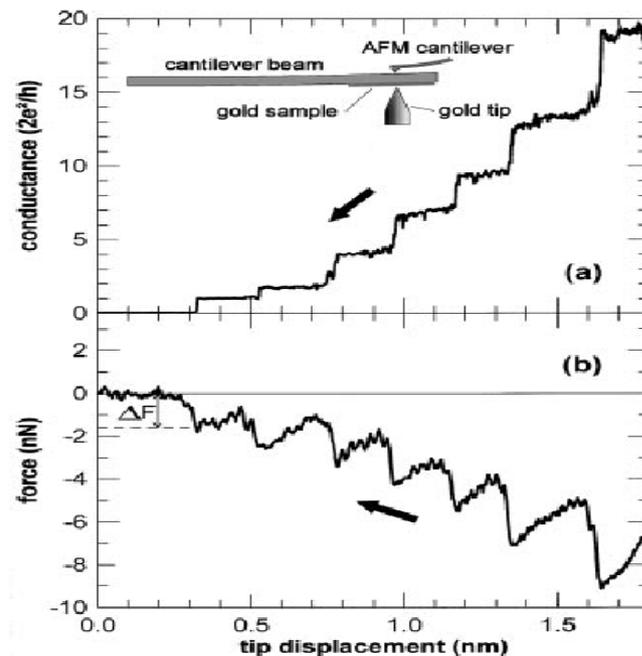


Figure 56 Mesures simultanées de la force et de la conductance lors de la rupture d'un contact d'or [22].

Des enregistrements conjoints de la conductance et de la force appliquée en fonction de l'étirement des électrodes montrent que chaque saut de conductance, est associé à une variation de force d'environ 1-1,5 nN. Ces sauts de force correspondent aux réarrangements de la jonction (voire à sa rupture) pour relaxer tout ou partie de l'énergie élastique accumulée.

Ces mesures ont été réalisées pour des vitesses d'étirement des électrodes de $5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, et dans ces conditions les longueurs moyennes des jonctions à la rupture sont de l'ordre de 0,2 nm, soit des durées de vie inférieures à la seconde. La comparaison avec les résultats obtenus à

température ambiante renforcent encore l'affirmation du fait que l'agitation thermique n'est pas le facteur limitant la durée de vie des contacts³. Des mesures similaires ont été réalisées par l'équipe de N. Tao en 2007 [25] sur des jonctions or / molécule / or, à température ambiante, en solution. Les résultats sont tout à fait similaires, à savoir que les forces et allongements à la rupture sont dans les mêmes ordres de grandeur que ceux publiés par G. Rubio. La *Figure 57* montre quelques enregistrements réalisés avec des molécules d'octanedithiol et de bipyridine.

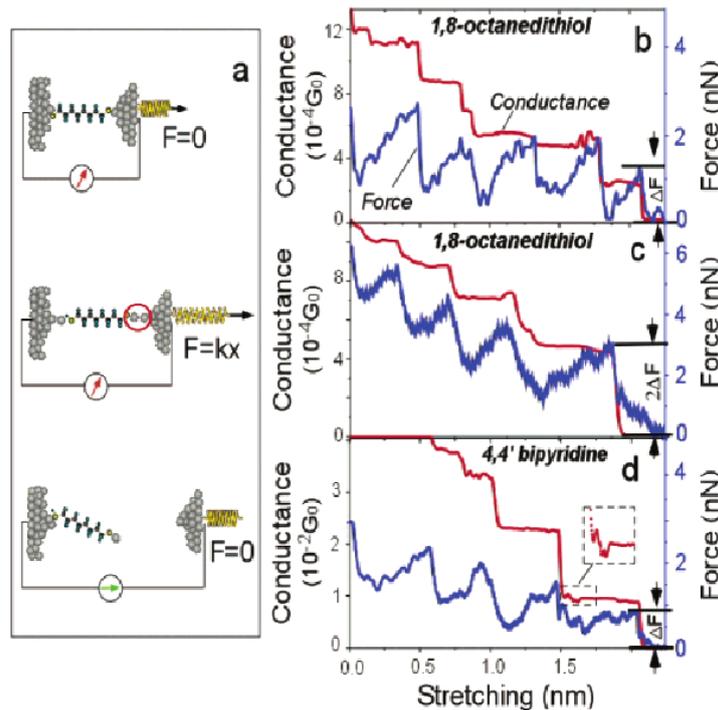


Figure 57 Mesures simultanées de la force et de la conductance lors de la rupture d'un contact or/molécule/or [61].

La conclusion évidente de ces expériences est que le facteur limitant la durée de vie de la jonction moléculaire est la durée de vie des électrodes d'or utilisées. Cette durée de vie étant limitée par la contrainte mécanique appliquée aux électrodes.

Quelle serait la durée de vie d'une jonction métallique de section atomique si la rupture était induite par l'agitation thermique ? Une extrapolation des mesures publiées par M. Tsutsui [57] pour de très faibles vitesses d'étirement (de l'ordre de $10^{-3} \text{ nm.s}^{-1}$) donne une valeur d'une dizaine de secondes.

3 Pour une rupture induite par l'agitation thermique, la durée de vie à 4K serait supérieure à la durée de vie à température ambiante d'un facteur 10^{32}

Cette durée de vie semble réhabilitaire pour la construction d'un circuit où les composants de bases seraient des molécules organiques connectées entre elles par des électrodes métalliques de section sub-nanométrique, tout au moins à température ambiante. A mon sens, cette question des connexions inter-composantes est le verrou majeur du développement d'une électronique moléculaire, et doit être levé en priorité, peut-être en s'inspirant des capacités d'auto-assemblage que nous observons dans les êtres vivants.

Dans les résultats que j'ai présentés, se trouvent également quelques expériences concernant la mesure de conductance d'un contact or/molécule/or, notamment en utilisant un STM (molécule d'octanedithiol). Il me semble intéressant de poursuivre ces expériences, et de compléter l'analyse des résultats par une étude statistique de la durée de vie de ces jonctions en l'absence de sollicitations mécaniques. Ces analyses permettraient d'accéder à la dynamique de rupture thermique de liaison à partir de mesures sur molécules individuelles. Des mesures réalisées à différentes températures, permettraient en outre de déterminer les barrières d'énergie pour la formation ou la rupture, sans nécessité de s'appuyer sur des calculs théoriques.

Références bibliographiques

- [1] N. Agrait, A. Levy Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Phys. Reports*, 377:279, (2003).
- [2] H. B. Akkerman and B. de Boer. Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers. *J. Phys. Condens. Matter*, 20:013001, (2008).
- [3] M. Kiguchi and T. Konishi and K. Murakoshi. Conductance bistability of gold nanowires at room temperature. *Phys. Rev. B*, 73:125406, (2006).
- [4] Jason N. Armstrong, RM Schaub, Susan Z. Hua, and Harsh Profonde Chopra. Saturation de canal et la quantification de la conductance dans les constriction ou seul atome. *Phys. Rev. B*, 82:195416, (2010).
- [5] A. Aviram and Mark A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.*, 29:277 – 283, (1974).
- [6] G. Binnig and H. Rohrer. scanning tunneling microscope. *Helvetica Physica Acta*, 55:726–735, (1982).
- [7] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, 59 : (3) 615, (1987).
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57, (1982).
- [9] J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati, and A. Martin-Rodero. Microscopic origin of conducting channels in metallic atomic-size contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1066–1069, (1998).
- [10] C. Untiedt, A.I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, S. Vieira, and J.M. van Ruitenbeek. Calibration of the length of a chain of single gold atoms. *Phys. Rev. B*, 66:085418, (2002).
- [11] E. Z. da Silva, Frederico D. Novaes, Antonio J. R. da Silva, and A. Fazio. Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires. *Phys. Rev. B*, 69:115411, (2004).
- [12] S. Datta. Electronic transport in mesoscopic systems. *University Press*, 2002.
- [13] L. de la Vega, A. Martin-Rodero, A. Levy Yeyati, and A. Saul. Different wavelength oscillations in the conductance of 5d metal atomic chains. *Phys. Rev. B*, 70:113107, (2004).
- [14] U. Durig, L. Novotny, and B. Michel. Logarithmic current-to-voltage converter for local probe microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(10), (1997).
- [15] D.M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 344:524, (1990).

-
- [16] E.Scheer, P.Joyez, D.Esteve, C.Urbina, and M.H.Devoret. Conduction channel transmissions of atomic-size aluminum contacts. *Phys.Rev. Lett.*, (18) 78:3535, (1997).
- [17] D.K. Ferry and S.M. Goodnick. Transport in nanostructures. (2001).
- [18] J.K. Gimzewski and C. Joachim. Nanoscale science of single molecules using local probes. *Science*, 283:1683, (1999).
- [19] J.K. Gimzewski and R.Moller. Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy. *PHYS. REV. B*, 36:1284–1287, (1987).
- [20] M. T. Gonzalez, S. Wu, R. Huber, S. J. van der Molen, C. Schonberger, and M. Calame. Electrical conductance of molecular junctions by a robust statistical analysis. *Nano Lett.*, 2238:6(10), (2006).
- [21] G.Rubio, N. Agrait, and S. Vieira. Atomic-sized metallic contacts: Mechanical properties and electronic. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2302–2305, (1996).
- [22] G.Rubio-Bolling, S.R. Bahn, N. Agrait, K.W.Jacobsen, and S.Viera. Mechanical properties and formation mechanisms of a wire of single gold atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 87:026101, (2001).
- [23] W. Haiss, R. J. Nichols, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, and D. J. Schiffrin. Measurement of single molecule conductivity using the spontaneous formation of molecular wires. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:4330–4337, (2004).
- [24] Andras HALBRITTER. Investigation of atomic-sized conductors with the mechanically controllable break junction technique. (2003).
- [25] Z. Huang, F. Chen, P. A. Bennett, and N.J. Tao. Single molecule junctions formed via au-thiol contact: Stability and breakdown mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:13225, (2007).
- [26] S. Hyunwook, Reed M. A. Mark A., and L. Takhee. Single molecule electronic device. *Advanced Materials*, 23:1583–1608, (2011).
- [27] Muller C J, van J. M. Ruitenbeek, and de L. J. Jongh. Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction. *Physica C*, 191:485, (1992).
- [28] S. Y. Jang, P. Reddy and A. Majumdar, and R. A. Segalman. Interpretation of stochastic events in single molecule conductance measurements. *Nano Lett.*, 6(10):2362, (2006).
- [29] S.Y. Jang, P.Reddy, A. MAjumdar, and R.A. Segalman. Interpretation of stochastic events in single molecule conductance measurements. *Nano Lett*, 6:2362–2367, (2006).
- [30] J.M.Krans, Muller, I.K.Yanson, Th. C. M. Govaert, R.Hesper, and van Ruitenbeek. One-atom point contacts. *Phys. Rev. B*, 48:14721–14724, (1993).

- [31] C. Joachim, J.K. Gimzewski, R.R. Schlitter, and C.Chavy. Electronic transparence of a single c60 molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2102, (1995).
- [32] J.Reichert, R. Ochs, D.Beckman, H.B. Weber, M. Mayor, and H.v. Lohneysen. Driving current through single organic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88:17804, (2002).
- [33] J.Tersoff and D.R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, page 805, (1984).
- [34] C. Kergueris. Transport électronique à travers une jonction metal-molecule-metal. *Universite de paris sud U.F.R. Scientifique D'Orsay*, (1998).
- [35] H. Klein, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet, and P. Dumas. Self-assembled monolayers of decanethiol on au (111) / mica. *Eur. Phys. J. B*, 14:371–376, (2000).
- [36] O.Yu. Kolesnychenko, O. I. Shklyarevskii, and H. Van Kempen. Calibration of the distance between electrodes of mechanically controlled break junctions using field emission resonance. *Rev Sci. Instrum.*, 70:1442, (1999).
- [37] T. Leoni. Contrubution à l'étude des contacts atomique et moléculaire ponctuels. (2009).
- [38] T. Leoni, M. Alwan, N. Candoni, H. Klein, A.L. Lereu, and Ph. Dumas. Tools for conductance measurements of metallic and molecular nanowires. *GLOBAL JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, (2) 2, (2011).
- [39] T. Leoni, R. Zoubkoff, S. Homri, N. Candoni, P. Vidakovic, A.Ranguis, H. Klein, A. Saul, and Ph. Dumas. Are conductance plateaus independent events in atomic point contact measurements ? A statistical approach. *Nanotechnology*, 19:35, (2008).
- [40] X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S. M. Lindsay, and N. Tao. Conductance of single alkanedithiols: Conduction Mechanism and effect of molecule-electrode contacts. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(6):2135, (2006).
- [41] M.A. Little and Nick S. Jones. Sparse bayesian step-filtering for high-throughput analysis of molecular machine dynamics. *IEEE International Conference on Acoustics,Speech and Signal Processing,ICASSP Proceedings*, (2010).
- [42] I. Makarenko, I. off (Institut St Petersburg) N. Candoni and (Cinam Marseille) S. Homri. (CINam Marseille), and Baudez H.M.
- [43] C. A. Martin, D. Ding, H. S. J. van der Zant, and J. M. van Ruitenbeek. Lithographic mechanical break junctions for single-molecule measurements in vacuum: possibilities and limitations. *New J. Phys.*, 10:065008, (2008).
- [44] J. Moreland and J.W. Ekin. Electron tunneling experiments usin nb-sn break junction. *J. Appl. Phys*, 58:3888-3895, (1985).

- [45] A. Nishikawa, J. Tobita, Y. Kato, S. Fujii, M. Suzuki, and M. Fujihira. Accurate determination of multiple sets of single molecular conductance of au/1,6-hexanedithiol/au break junctions by ultra-high vacuum-scanning tunneling microscope and analyses of individual current-separation curves. *Nanotechnology*, 18:424005, (2007).
- [46] T. N.Todorov, J.Hoekstra, and A. Sutton. Current-induced embrittlement of atomic wires. *Phys. Rev. Lett*, 86:3606, (2001).
- [47] J.I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A.M. Baron, and N. Garcia. Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy. *Phys.Rev. Lett.*, 71:1852–1855, (1993).
- [48] Su Y. Quek, M. Kamenetska, Michael L. Steigerwald, H. J. Choi, S. G. Louie, Mark S. Hybertsen, and and L. Venkataraman J. B. Neaton. Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nat. Nanotechnologie*, 4:230, (2009).
- [49] M. A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, and J.M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278:252–254, (1997).
- [50] R.Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM (Journal of Research and Development)*, 1:223-231, (1957).
- [51] N. Agrait J.G. Rodrigo and S.Vieira. Conductance spets and quantization in atomic-size contacts. *Phys. Rev. B*, 47:12345–12348, (1993).
- [52] E. Scheer, N.Agrait, J.C Cuevas, A.L. Yeyati, B. Ludoph, R.A. Martin, G.R. Bollinger, J. M van Ruitenbeek, and C.L. Urbina. The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact. *Nature*, 394:6689, (1998).
- [53] L.G. Soukiassian. Measuring the conductance of gold atomic wires: Quantized conductance of a break junction. *Ecole National Superieure de physique de grenoble Purdue University*, (2000).
- [54] M. Suzuki, S. Fujii, and M. Fujihira. Measurements of currents through single molecules of alkanedithiols by repeated formation of break junction in scanning tunneling microscopy under ultrahigh vacuum. *Jpn. J. Appl. Phys (JJAP)*. 45:2041, (2006).
- [55] R. Tibshirani, M. Saunders, S. Rosset, J. Zhu, and K. Knigh. Sparity and smoothness via the fused lasso. *Journal of the Royal statistical Society, Series B Methodology*, vol. 67: pp 91–108, (2005).
- [56] S. Timosenko, S.Woinowsky-Krieger, and S. *Libraire Polytechnique Ch. Beranger*, (1961).
- [57] M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, and Tomoji Kawai. Formation and self-breaking mechanism of stable atom- sized junctions. *NANO LETTERS*, 8:345–349, (2008).

- [58] P. Velez, S.A. Dassie, and E.P.M. Leiva. When do nanowires break? a model for the theoretical study of the long-term stability of monoatomic nanowires. *Chemical Physics Letters*, 460:261-265, (2008).
- [59] H.B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R.Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R.Ahlich, and H.v. Lohneysen. Electronic transport through single conjugated molecule. *Chem.Phys.*, 281:113–125, (2002).
- [60] B.J.van Wees, H.van Houten, C.W.J.Beenakkerand J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C.T. Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Phy. Rev.Lett.*, 60:848, (1988).
- [61] B. Xu and N. J. Tao. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, 301(5637):1221, (2003).
- [62] Bingqian Xu and Nongjian J. Tao. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, 301:1221, (2003).
- [63] A.I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Bro, N. Agrait, and J. M. van Ruitenbeek. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. *Nature*, 395:783, (1998).
- [64] Zahid. Electrical conduction through molecules. (2003).
- [65] X.-Sh. Zhou, Zhao-Bin Chen, Sheng-Hua Liu, Shan Jin aznd Ling Liu, Hai-Ming Zhang, Zhao-Xiong Xie, Yun-Bao Jiang, , and Bing-Wei Mao. Single molecule conductance of dipyridines with conjugated ethene and nonconjugated ethane bridging group. *J. Phys. Chem.*, 112:3935–3940, (2008).

Annexes

I. Annexe du chapitre 1

I.1 Mesure de la conductance d'une molécule unique

Dans une jonction tunnel classique, pour les électrons au niveau de Fermi des électrodes, la surface représente une barrière de potentiel dont la hauteur est égale au travail de sortie φ du métal.

Si la jonction est polarisée par une différence de potentiel V , un courant tunnel peut s'établir

$$I_t \propto V e^{-\beta \cdot d}$$

β et d correspondent respectivement à la constante de décroissance exponentielle du courant tunnel (exprimée en \AA^{-1}) et à la distance dans la zone tunnel entre la pointe et la surface (exprimée en \AA).

Si l'on vient placer dans le gap tunnel une molécule faiblement couplée aux électrodes, son niveau d'énergie moyen, le potentiel moléculaire, va s'éloigner avec les niveaux de Fermi des électrodes. Dans le cas où l'on néglige les transferts de charges métal/molécule, le potentiel va se trouver dans le gap HOMO/LUMO de la molécule, c'est-à-dire entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide, pour représenter l'électro-neutralité de la molécule.

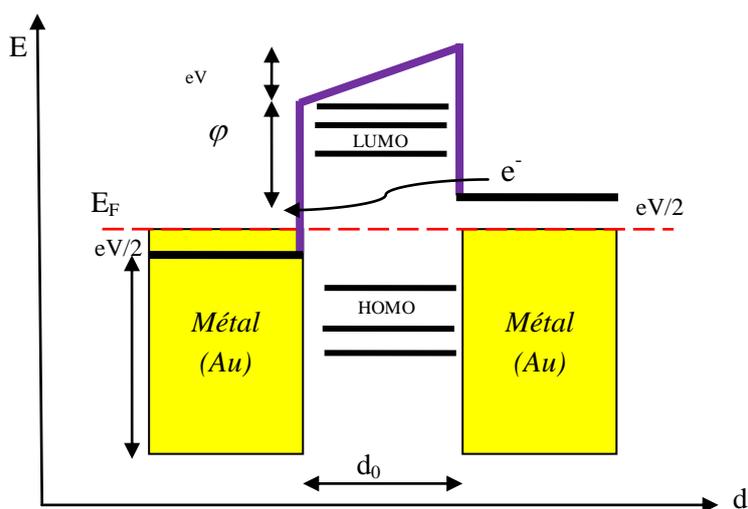


Figure 58 Diagramme d'énergies de la jonction tunnel polarisée.

Dans le cas de molécules saturées comme les alcanes, la largeur de ce gap est proche de la dizaine d'eV. Ainsi, pour des tensions de polarisation de la jonction inférieures ou égale à 1V, il n'y aura jamais de résonance entre les électrodes et le niveau moléculaire, cela explique que le transport à travers des molécules saturées (comme l'octanedithiol) se fasse en régime tunnel.

Dans le cas de molécules fortement couplées et conjuguées, il est fréquent d'observer des phénomènes de résonance. Dans ce cas la conductance moléculaire peut fortement varier en fonction de la tension de polarisation. Pour une introduction plus approfondie à ces couplages métal/molécule, voir par exemple [64].

II. Annexes du chapitre 2

II.1 Facteur de démultiplication

Les paramètres à considérer sur le dispositif MCBJ pour calculer le facteur de démultiplication sont représentés sur la *Figure 59*

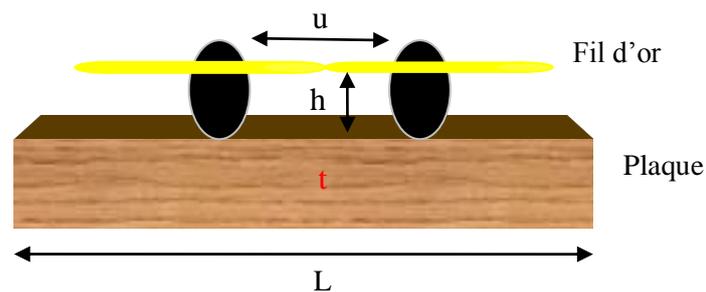


Figure 59 Principaux éléments d'une MCBJ.

D'après la théorie des plaques minces dans la limite élastique et en supposant la ligne neutre au milieu de la plaque [56], le facteur de démultiplication (r) s'écrit comme suit :

$$r = \frac{6 * t * u}{L^2} \quad [57] \quad (2)$$

Avec t : l'épaisseur de la plaque

u : la distance entre les deux points de colle

L : la longueur de la plaque

Cette équation correspond à la situation où le fil est collé sur le substrat contrairement à notre cas où il y a une distance entre le fil et la plaque. Or, si on applique une flèche sur la plaque suivant l'axe vertical z , la distance u entre les deux points de colle sur la peau de la plaque

augmente de façon négligeable. Par contre, la variation de la distance ∂u entre les points de colle loin de la peau de la plaque, c'est-à-dire où se trouve le fil d'or, sera plus importante (Figure 60). Il suffit donc de remplacer les demis épaisseurs de t par $\frac{t}{2} + h$ dans la formule (2) :

$$r = \frac{12 \cdot \left(\frac{t}{2} + h \right) \cdot u}{L^2}$$

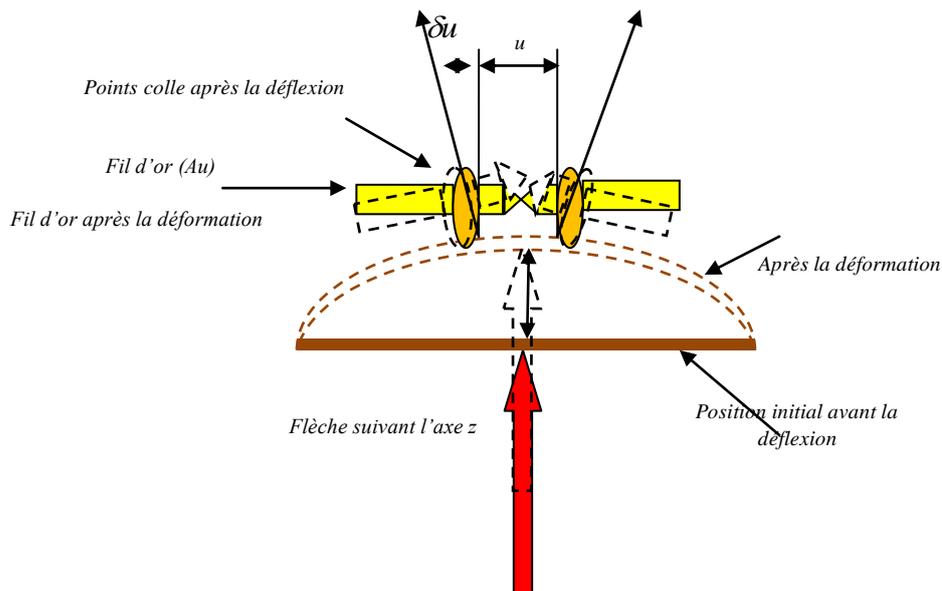


Figure 60 états du dispositif avant et après la déformation de la plaque

II.2 : Fonction de transfert de l'amplificateur logarithmique

La fonction de transfert de l'amplificateur logarithmique est calculée à partir du schéma de la Figure 61.

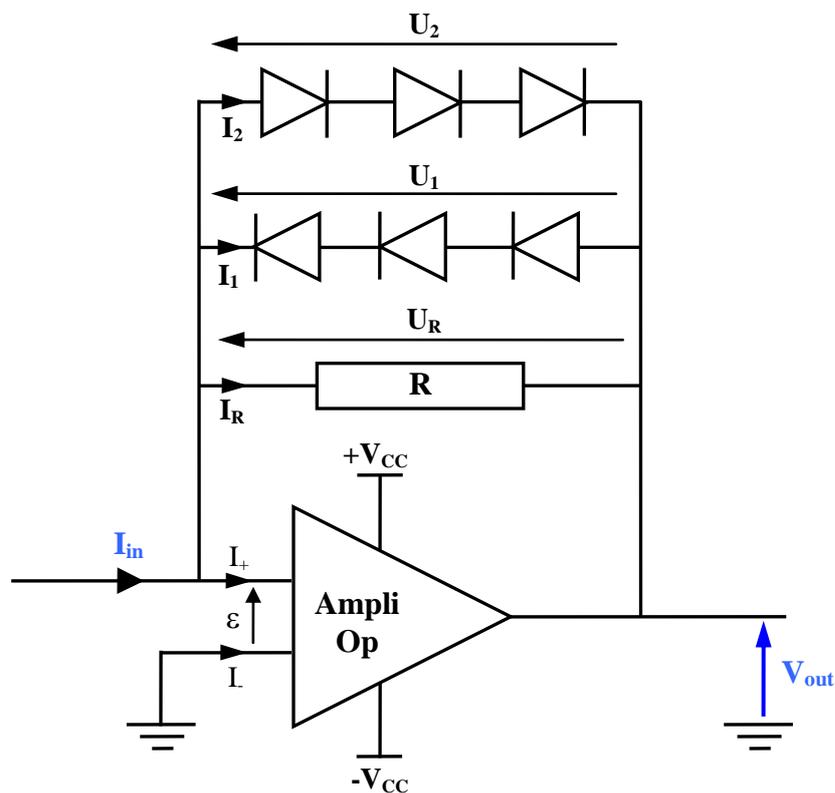


Figure 61 : Schéma type d'un amplificateur logarithmique, la résistance en contre-réaction permet de mesurer aussi de petits courants.

En appliquant la loi des mailles sur les différentes boucles de contre-réactions on écrit :

$$\begin{cases} V_{out} + U_R - \varepsilon = 0 \\ V_{out} + U_1 - \varepsilon = 0 \\ V_{out} + U_2 - \varepsilon = 0 \end{cases} \quad (4)$$

En se plaçant dans l'hypothèse de l'amplificateur opérationnel parfait, la différence de potentiel entre les deux entrées est négligeable ($\varepsilon \approx 0$). On en déduit que

$$U_R = U_1 = U_2 = -V_{out} \quad (5)$$

L'hypothèse de l'amplificateur opérationnel implique que les courants I_+ et I_- d'entrée de l'amplificateur opérationnel sont négligeables ($I_+ = I_- \approx 0$). Ainsi en écrivant la loi des nœuds on obtient :

$$I_{in} = I_R + I_1 + I_2 \quad (6)$$

Le courant I_R circulant dans la résistance de contre-réaction s'écrit selon la loi d'Ohm :

$$I_R = \frac{U_R}{R} \quad (7)$$

D'autre part, la loi de Shockley nous permet d'écrire le courant I qui circule dans une diode en fonction de la tension appliquée u selon l'équation :

$$I = I_{sat} \cdot \left(e^{\frac{u}{\lambda \cdot U_T}} - 1 \right) \quad (8)$$

- I_{sat} correspond au courant de saturation,

- λ est le facteur d'idéalité de la diode (compris entre 1 et 2) et traduit la concurrence entre les courants de diffusion et de génération/recombinaison internes à la diode

- U_T est le potentiel thermique et s'écrit en fonction de la constante de Boltzmann (K_B), la température (T) et la charge élémentaire (q) :

$$U_T = \frac{K_B T}{q} \quad (9)$$

De l'équation (9) on peut déduire l'expression de la tension u :

$$u = \lambda \cdot U_T \cdot \ln \left(\frac{I}{I_{sat}} + 1 \right) \quad (10)$$

Ainsi, si on considère le pont de 3 diodes montées en série et polarisées en direct (**Figure 62**), la tension totale U_2 s'écrit:

$$U_2 = 3.u = 3.\lambda.U_T \cdot \ln\left(\frac{I_2}{I_{sat}} + 1\right) \quad (11)$$

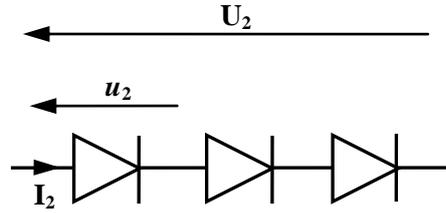


Figure 62 Schéma du pont de diodes en série, polarisées en direct montées dans la boucle de contre-réaction.

Il en résulte que :

$$I_2 = I_{sat} \cdot \left(e^{\frac{U_2}{3.\lambda.U_T}} - 1 \right) \quad (12)$$

De la même manière, et compte tenu de la polarisation du pont de diodes polarisées en inverse, on peut déduire l'expression du courant I_1 :

$$I_1 = -I_{sat} \cdot \left(e^{\frac{-U_1}{3.\lambda.U_T}} - 1 \right) \quad (13)$$

En injectant les équations (5), (7), (11) et (12) dans l'équation (6), on peut exprimer le courant I_{in} en fonction de la tension V_{out} comme suit :

$$I_{in} = \frac{-V_{out}}{R} - I_{sat} \cdot \left(e^{\frac{V_{out}}{3.\lambda.U_T}} - 1 \right) + I_{sat} \cdot \left(e^{\frac{-V_{out}}{3.\lambda.U_T}} - 1 \right) = \frac{-V_{out}}{R} - I_{sat} \cdot \left(e^{\frac{V_{out}}{3.\lambda.U_T}} - e^{\frac{-V_{out}}{3.\lambda.U_T}} \right) \quad (14)$$

D'où la fonction de transfert de l'amplificateur logarithmique :

$$I_{in} = 2.I_{sat} \cdot \sinh\left(\frac{e.|V_{out}|}{3.\lambda.K_B.T}\right) + \frac{|V_{out}|}{R} \quad (15)$$

En supposant le facteur d'idéalité de la diode égal à la simulation de l'équation (14) permet de tracer la courbe de réponse de l'amplificateur logarithmique en utilisant une résistance de contre-réaction ($R = 10^9 \Omega$) comme le montre la Figure 63 dans ce cas, le courant de saturation est estimé à $I_{sat} = 1,16.10^{-16}$ A.

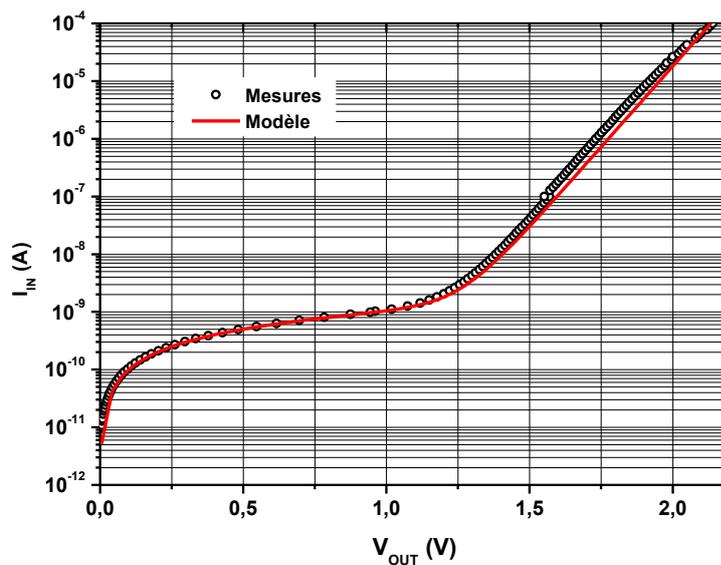


Figure 63 Caractéristique tension-courant de l'amplificateur logarithmique.

Cette simulation peut être affinée en ajustant le facteur d'idéalité de la diode, la variation de ce paramètre permet de réduire l'écart χ_2 d'un facteur 2 (Figure 64). Les valeurs de I_{sat} et de λ extraites dans ce cas sont comme suit : $I_{sat} = 10^{-15} \text{ A}$ et $\lambda = 1.08$.

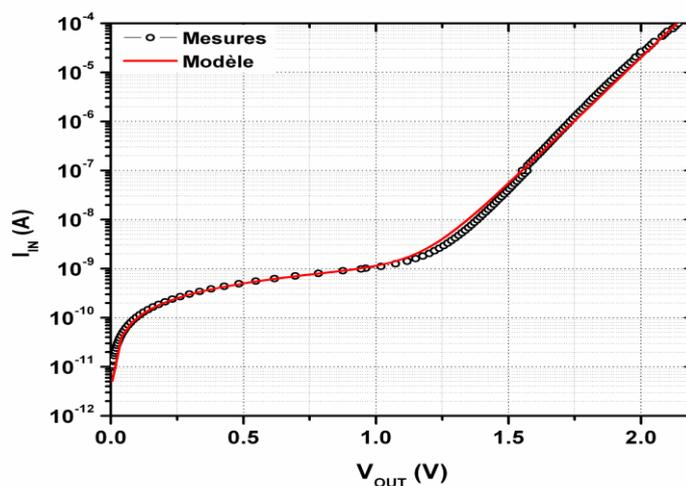


Figure 64. Caractéristique tension-courant de l'amplificateur logarithmique (après l'ajustement du facteur d'idéalité de la diode)

III. Annexes du chapitre 3

III.1 Filtrage et analyse des courbes $I(t)$

III.1.1 Problématique

L'analyse des enregistrements $I(t)$ s'est révélée plus complexe que celle des expériences de rupture des contacts d'or. Notamment pour des raisons de rapport signal sur bruit, les enregistrements étant réalisés pour des courants tunnels de l'ordre du nA, sur des surfaces d'or recouvertes de molécules susceptibles de diffuser sur/sous la pointe, ce qui va s'avérer être une source de bruit importante dans les enregistrements.

Il n'est donc pas question comme précédemment de détecter directement dans le signal d'éventuels sauts de conductance, signatures de la formation d'une jonction métal / molécule / métal. Il va falloir au préalable filtrer le signal. Notre signal se présente sous la forme de séries temporelles de créneaux de la forme

$$x_n = \mu_n + \varepsilon_n$$

où μ_n est un signal comportant des segments constants séparés par des sauts abrupts, et ε_n un bruit gaussien de variance σ^2 . Un algorithme de filtrage couramment utilisé pour ces applications, est un filtre médian remplaçant l'échantillon milieu d'une fenêtre mobile parcourant le signal, par le médian des échantillons de la même fenêtre. Ce filtre est conceptuellement extrêmement simple, et a l'avantage (à l'opposé d'un filtre par moyennage) de conserver les fronts et les pics du signal original. De plus, l'action du filtre correspond au maximum de la fonction de vraisemblance de l'estimation de la position m des événements dans la fenêtre de filtrage, s'ils suivent une distribution de Laplace. On peut donc écrire l'inverse du logarithme de la fonction de vraisemblance

$$-\ln P(x_w / m) = -W \ln(A) + a \sum_{i \in w} |x_i - m| \quad (16)$$

où w est l'index de la position dans la fenêtre W , A une constante de normalisation et a le paramètre d'échelle de la distribution de Laplace. Il est relativement aisé de minimiser cette fonction, et d'obtenir ainsi les médians m du signal d'origine. Cependant cette technique a certains inconvénients pour le type de signal que nous souhaitons traiter, notamment le fait que le signal inclue des portions monotones qui ne correspondent pas à notre description de μ_n . De nombreuses techniques alternatives peuvent être envisagées, notamment les techniques de filtrage globales, qui ont particulièrement retenu notre attention. Si l'on estime que les sauts

dans le signal original vont souvent se produire pour des amplitudes similaires, le « L_1 regularized fused-LASSO » offre une méthode de filtrage Bayésienne plausible [55].

A l'aide de cette méthode on peut écrire le logarithme de la probabilité postérieure relative à m_n

$$-\ln P(m/x) = \sum_{n=1}^{N-1} (x_n - m_n)^2 + \lambda \sum_{n=1}^{N-1} |m_{n+1} - m_n| + K \quad (17)$$

où λ est un paramètre de régularisation, N le nombre d'échantillons dans la série temporelle et K une constante. Le premier terme de cette fonction représente l'erreur de l'approximation m_n (l'inverse du logarithme de la fonction de vraisemblance), le deuxième terme représente lui la différence absolue totale entre les approximations successives.

Le problème consiste à trouver la série m_n qui approxime μ_n , le signal enterré dans le bruit. Le filtrage va consister à minimiser le log de la probabilité postérieure pour une valeur particulière de λ , le résultat étant la solution optimale m correspondant à ce paramètre. Pour $\lambda=0$ la solution optimale m est identique à x , et lorsque λ tend vers l'infini les valeurs m_n tendent vers la valeur moyenne du signal original. Pour toutes les valeurs finies de λ la solution est une courbe en créneaux avec un nombre fini de sauts, qui correspond simultanément à l'ajustement moindres carrés des données originales (comme décrit dans la référence précédente [55]) Une implémentation de ce filtre a été proposée par M. Little [41]. Nous avons pu l'appliquer avec succès à nos données.

III.1.2 Résultat du filtrage

La **Figure 65** présente le résultat du filtrage d'une trace $I(t)$ en utilisant cet algorithme pour différentes valeurs du paramètre de régularisation.

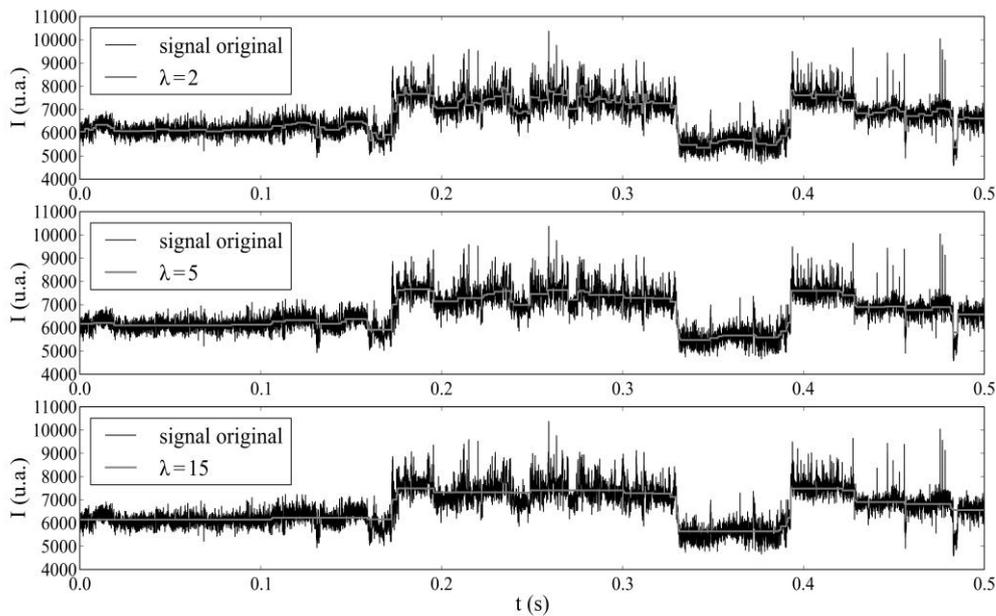


Figure 65 Application de l'algorithme de filtrage *L1-pwc* à un enregistrement $I(t)$ pour 3 valeurs du paramètre de régularisation λ . Dans la suite, la valeur $\lambda=5$ a été retenue pour l'analyse des données.

Le choix de la valeur exacte de λ est arbitraire, dans notre cas la valeur $\lambda=5$ semble optimale, tout au moins pour la fréquence d'échantillonnage utilisée lors des enregistrements. Il est ensuite aisé, de détecter les sauts dans le signal original en calculant la dérivée numérique du signal filtré. Les valeurs non nulles de cette dérivée nous permettant alors de détecter un saut et de mesurer son amplitude. Dans la suite de l'analyse, seuls les sauts dont l'amplitude est supérieure à l'écart type du signal original ont été retenus.

III.1.3 Implémentation matlab de l'algorithme *L1-pwc*

```
% Performs discrete total variation denoising (TVD) using a primal-dual
% interior-point solver. It minimizes the following discrete functional:
%
%  $E=(1/2)\|y-x\|_2^2+\lambda\|Dx\|_1$ ,
%
% over the variable  $x$ , given the input signal  $y$ , according to each
% value of the regularization parameter  $\lambda > 0$ .  $D$  is the first
% difference matrix. Uses hot-restarts from each value of  $\lambda$  to speed
% up convergence for subsequent values: best use of this feature is made by
```

```

% ensuring that the chosen lambda values are close to each other.

%

% Usage:

% [x, E, s] = H1pwc(y, lambda, display, stoptol, maxiter)

%

% Input arguments:

% - y      Original signal to denoise, size N x 1.

% - lambda  A vector of positive regularization parameters, size L x 1.

%          TVD will be applied to each value in the vector.

% - display (Optional) Set to 0 to turn off progress display, 1 to turn
%          on. If not specified, defaults to progress display on.

% - stoptol (Optional) Precision as determined by duality gap tolerance,
%          if not specified, defaults to 1e-3.

% - maxiter (Optional) Maximum interior-point iterations, if not
%          specified defaults to 60.

%

% Output arguments:

% - x      Denoised output signal for each value of lambda, size N x L.

% - E      Objective functional at minimum for each lambda, size L x 1.

% - s      Optimization result, 1 = solved, 0 = maximum iterations
%          exceeded before reaching duality gap tolerance, size L x 1.

% - lambdamax Maximum value of lambda for the given y. If
%          lambda >= lambdamax, the output is the trivial constant
%          solution x = mean(y).

%

% (c) Max Little, 2010. Based around code originally written by
% S.J. Kim, K. Koh, S. Boyd and D. Gorinevsky. If you use this code for
% your research, please cite:
% M.A. Little, Nick S. Jones (2010)
% "Sparse Bayesian Step-Filtering for High-Throughput Analysis of Molecular
% Machine Dynamics", in 2010 IEEE International Conference on Acoustics,
% Speech and Signal Processing, 2010, ICASSP 2010 Proceedings.

```

```

%
% This code is released under the terms of GNU General Public License as
% published by the Free Software Foundation; version 2 or later.
function [x, E, s, lambdamax] = l1pwc(y, lambda, display, stoptol, maxiter)
error(nargchk(2,5,nargin));
if (nargin < 3)
    display = 1;
end
if (nargin < 4)
    stoptol = 1e-3;
end
if (nargin < 5)
    maxiter = 60;
end
y = y(:);
% Search tuning parameters
ALPHA = 0.01; % Backtracking linesearch parameter (0,0.5]
BETA = 0.5; % Backtracking linesearch parameter (0,1)
MAXLSITER = 20; % Max iterations of backtracking linesearch
MU = 2; % t update
N = length(y); % Length of input signal y
M = N-1; % Size of Dx
% Construct sparse operator matrices
I1 = speye(M,M);
O1 = spalloc(M,1,M);
D = [I1 O1]-[O1 I1];
DDT = D*D';
Dy = D*y;
% Find max value of lambda
lambdamax = max(abs(DDT\Dy));
if (display)
    fprintf('lambda_max=%5.2e\n', lambdamax);

```

```

end

L = length(lambda);

x = zeros(N, L);

s = zeros(L, 1);

E = zeros(L, 1);

% Optimization variables set up once at the start

z = zeros(M,1); % Dual variable

mu1 = ones(M,1); % Dual of dual variable

mu2 = ones(M,1); % Dual of dual variable

% Work through each value of lambda, with hot-restart on optimization

% variables

for l = 1:L

    t = 1e-10;

    step = Inf;

    f1 = z-lambda(l);

    f2 = -z-lambda(l);

    % Main optimization loop

    s(l) = 1;

    if (display)

        fprintf('Solving for lambda=%5.2e, lambda/lambda_max=%5.2e\nIter# Primal
Dual   Gap\n', ...

            lambda(l), lambda(l)/lambdamax);

    end

    for iters = 0:maxiter

        DTz = (z'*D)';

        DDTz = D*DTz;

        w = Dy-(mu1-mu2);

        % Calculate objectives and primal-dual gap

        pobj1 = 0.5*w'*(DDT\w)+lambda(l)*sum(mu1+mu2);

        pobj2 = 0.5*DTz'*DTz+lambda(l)*sum(abs(Dy-DDTz));

        pobj = min(pobj1,pobj2);

        dobj = -0.5*DTz'*DTz+Dy'*z;

```

```

gap = pobj - dobj;

if (display)
    fprintf('%5d %7.2e %7.2e %7.2e\n', iters, pobj, dobj, gap);
end

% Test duality gap stopping criterion
if (gap <= stoptol)
    s(l) = 1;
    break;
end

if (step >= 0.2)
    t = max(2*M*MU/gap, 1.2*t);
end

% Do Newton step
rz = DDTz - w;
S = DDT-sparse(1:M,1:M,mu1./f1+mu2./f2);
r = -DDTz + Dy + (1/t)./f1 - (1/t)./f2;
dz = S\r;
dmu1 = -(mu1+((1/t)+dz.*mu1)./f1);
dmu2 = -(mu2+((1/t)-dz.*mu2)./f2);
resDual = rz;
resCent = [-mu1.*f1-1/t; -mu2.*f2-1/t];
residual= [resDual; resCent];

% Perform backtracking linesearch
negIdx1 = (dmu1 < 0);
negIdx2 = (dmu2 < 0);
step = 1;
if (any(negIdx1))
    step = min( step, 0.99*min(-mu1(negIdx1)./dmu1(negIdx1)) );
end
if (any(negIdx2))
    step = min( step, 0.99*min(-mu2(negIdx2)./dmu2(negIdx2)) );
end
end

```

```

for liter = 1:MAXLSITER

    newz = z + step*dz;

    newmu1 = mu1 + step*dmu1;

    newmu2 = mu2 + step*dmu2;

    newf1 = newz - lambda(l);

    newf2 = -newz - lambda(l);

    % Update residuals

    newResDual = DDT*newz - Dy + newmu1 - newmu2;

    newResCent = [-newmu1.*newf1-1/t; -newmu2.*newf2-1/t];

    newResidual = [newResDual; newResCent];

    if ((max(max(newf1),max(newf2)) < 0) && ...

        (norm(newResidual) <= (1-ALPHA*step)*norm(residual)))

        break;

    end

    step = BETA*step;

end

% Update primal and dual optimization parameters

z = newz;

mu1 = newmu1;

mu2 = newmu2;

f1 = newf1;

f2 = newf2;

end

x(:,l) = y-D'*z;

E(l) = 0.5*sum((y-x(:,l)).^2)+lambda(l)*sum(abs(D*x(:,l)));

% We may have a close solution that does not satisfy the duality gap

if (iters >= maxiter)

    s(l) = 0;

end

if (display)

    if (s(l))

        fprintf('Solved to precision of duality gap %5.2e\n', gap);

```

```
else
    fprintf('Max iterations exceeded - solution may be inaccurate\n');
end
end
end
```