



HAL
open science

Des monocouches auto-assemblées à la molécule unique

Hubert Klein

► **To cite this version:**

Hubert Klein. Des monocouches auto-assemblées à la molécule unique. Physique [physics]. Université de la méditerranée, 2009. tel-01075141

HAL Id: tel-01075141

<https://hal.science/tel-01075141>

Submitted on 20 Oct 2014

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

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

UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE

FACULTÉ DES SCIENCES DE LUMINY

**DE LA MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLÉE
À LA MOLÉCULE UNIQUE**

*Mémoire présenté pour l'obtention d'une
Habilitation à Diriger des Recherches*

par

HUBERT KLEIN

Soutenu le 25 Septembre 2009

Composition du jury :

François Bertin	Rapporteur
Philippe Dumas	
Sylvie Rousset	Rapporteur
Andrés Saül	Président
Dominique Vuillaume	Rapporteur

Ce n'est qu'en essayant continuellement que l'on finit par réussir. Autrement dit : plus ça rate, plus on a de chances que ça marche.
Devise shadok

Je remercie :

Ma tribu, qui me supporte au quotidien

Mes amis, surtout ceux qui ne comprennent rien à ce que je fais

La Dad family, parce que la musique, à plusieurs c'est meilleur

Mes collègues du département SSP, petit village d'irréductibles gaulois

Je ne remercierai jamais assez :

Franck Salvan, pour sa culture et sa vision scientifique : merci de m'avoir fait confiance

Philippe, pardon, Mr le Pr Philippe Dumas, pour son exigence, son élégance (intellectuelle), son sens de l'humour (parfois irritant), et surtout pour m'avoir laissé mûrir patiemment pendant toutes ces années. Mais je le rassure, je ne suis pas encore tombé de l'arbre

Introduction Générale

J'ai été recruté en 1999 sur un poste de Maître de Conférences, à l'Université de la Méditerranée, et affecté à part égales (pour l'enseignement) entre le département de physique et de chimie. Mes activités de recherche sont aussi au confluent de ces deux disciplines.

Mon laboratoire d'accueil était le *Groupe de Physique des États Condensés* (GPEC, UMR CNRS 6631), qui s'est ensuite fondu dans le *Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences* (CRMC-N, UPR CNRS 7251) après sa fusion avec le *Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline* (CRMC2, UPR CNRS 7251). Plus tard, le *Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille* (CINaM, UPR CNRS 3118) est né de la fusion du CRMC-N avec le *Groupe de Chimie Organique et Matériaux Moléculaires* (GCOM2, UMR CNRS 6114).

Je travaille donc actuellement au CINaM (Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille pour ceux qui auraient perdu le fil), dans le département *Sources et Sondes Ponctuelles*, dirigé par Roger Morin. Ce département regroupe 11 chercheurs et enseignants-chercheurs, travaillant dans des domaines variés autour d'une thématique commune : **la mise en évidence et la compréhension des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques faisant appel à une approche locale**. Cette approche privilégie l'étude des propriétés d'objets isolés étudiés un à un ou collectivement sous la forme d'assemblages. Ces objets sont tout autant des sources (d'électrons, d'ions de photons...) que des sondes (pointe d'un microscope en champ proche par exemple). C'est ce que notre département met en avant.

Comme l'exposera la suite de ce manuscrit, mes activités de recherche s'inscrivent totalement et naturellement dans cette thématique. Mes instruments privilégiés sont les microscopies en champ proche (sonde locale), microscope à Effet Tunnel (STM) et à Force Atomique (AFM) plus particulièrement. J'utilise ces instruments pour réaliser des mesures sur des objets individuels de tailles nanométriques.

Les microscopies en champ proche, ont fait la preuve à la fin des années 80 et au début des années 90 qu'elles étaient, plus que des techniques d'imagerie des surfaces, de vrais instruments de mesures physiques. Elles sont naturellement devenues des outils privilégiés de mesure et de manipulation de la matière à l'échelle du nanomètre.

Au sein de notre laboratoire, quelques "pionniers" du champ proche en France ont toujours eu cette vision de ces instruments, et ont su la communiquer à la génération dont je fais partie.

C'est ainsi que sous l'impulsion du Pr Frank Salvan (directeur du GPEC à cette époque), nous avons commencé à nous intéresser à la question de l'observation d'un objet unique :

— comment la réaliser expérimentalement à température ambiante ?

-
- quelles sont les propriétés de cet objet en comparaison d'une assemblée des mêmes objets ?

Telles sont les questions sur lesquelles j'ai travaillé au cours de ces dix années. Durant cette période, j'ai eu l'heur de participer à l'encadrement de trois thèses de doctorat sur ces sujets, sous la direction bienveillante de Philippe Dumas.

-
- **Nicolas Battaglini**, *Matériaux organiques et microscopie à effet tunnel : de la couche monomoléculaire au nano-objet individuel*. Thèse de doctorat de l'Université de la Méditerranée soutenue le 21 juillet 2004.
 - **Boris Bellini**, *Mouvement photo-induit : étude en microscopie à force atomique et modélisation par une marche aléatoire*. Thèse de doctorat de l'Université de la Méditerranée soutenue le 11 juillet 2005.
 - **Thomas Leoni**, *Contribution à l'étude des contacts atomiques et moléculaires ponctuels*. Thèse de doctorat de l'Université de la Méditerranée, soutenue le 6 juillet 2009.

Toutes ces thèses ont un point commun : l'observation de molécules isolées en microscopie champ proche. Deux concernent des études de propriétés électroniques, deux concernent des molécules optiquement actives.

J'ai choisi, de mettre l'accent sur les sujets concernant l'étude de propriétés électroniques. J'ai en effet préféré une illustration de ma démarche scientifique à un récapitulatif de mes activités. Pour les deux sujets retenus, les problématiques assez différentes en apparence, sont complémentaires :

- Le premier concerne l'étude des propriétés électroniques intrinsèques d'une molécule isolée. Pour cela il est nécessaire de la découpler au maximum du substrat métallique sous-jacent. Nous avons pour cela inséré ces molécules dans une couche auto-assemblée isolante.
- Le deuxième, au contraire, s'intéresse au transport électronique au travers d'une molécule. Dans ce cas, la molécule doit être fortement couplée aux électrodes de mesures. Cela est réalisé grâce à des contacts atomiques ponctuels.

Le troisième sujet, bien que concernant aussi les propriétés électroniques d'une molécule, (la photoisomérisation d'un groupement azobenzène), avait pour objectif principal l'étude d'un transport de matière photoinduit. Ces travaux figurent en annexe, sous la forme d'un article rédigé en fin de thèse qui expose d'une manière complète l'ensemble des expériences ainsi que le modèle développé. L'article est précédé d'un bref résumé synthétisant les points marquants de ce travail.

Table des matières

I Monocouches organiques auto-assemblées	13
Préambule	14
1 Élaboration et imagerie de monocouches organiques auto-assemblées	15
1.1 Présentation des couches monomoléculaires auto-assemblées	15
1.2 Processus d'assemblage des alkylthiols sur Au (111)	15
1.3 Imagerie en STM de couches d'alkylthiol	17
1.3.1 Sélection bibliographique	17
1.3.2 Réalisation expérimentale	18
1.3.3 Principaux résultats	19
1.4 Préparation de couches auto-assemblées à deux composants	19
2 Caractérisation de la jonction	25
2.1 Mise en évidence d'une interaction pointe / surface	25
2.2 Détermination de la distance pointe / surface par spectroscopie $I(z)$	26
2.3 Mesure de la conductance tunnel de couches mixtes C_8 / C_{10}	30
3 Insertion de photochromes	34
3.1 Elaboration des couches mixtes	35
3.2 Observation des molécules isolées	37
3.3 Discussion sur l'origine du clignotement observé	40
Conclusion de la première partie	43
II Contact ponctuels	47
Préambule	48
4 Transport balistique dans une nanojonction d'or	49
4.1 Résistance d'un conducteur balistique	49
4.1.1 Calcul du courant et de la résistance de contact pour un conducteur balistique	51
4.1.2 Cas particulier d'un fil d'or de section atomique	52

TABLE DES MATIÈRES

4.2	Mesure de la conductance d'une nanojonction à l'aide d'un STM	54
4.3	Nanojonctions d'or comme électrodes pour la mesure de la conductance d'une molécule	55
5	Analyse statistique de la conductance	59
5.1	L'histogramme de conductance masque certaines informations	59
5.2	Détection des plateaux de conductances	61
5.3	Analyse statistique de l'occurrence et de la longueur des plateaux de conduc- tance	62
6	Mise en évidence de bistabilités à 100K	68
6.1	Traces $G(t)$ à 100K	68
6.2	Transitions continues $(n + 1) \rightarrow n G_0$ à 100K	70
	Conclusion de la deuxième partie	75
III	Conclusion générale	79
A	Publications relatives aux couches auto-assemblées	82
B	Publication relative aux contacts atomiques ponctuels	99
C	Mouvement moléculaire photoinduit : étude par microscopie à force atomique et modélisation	106

Première partie

**Monocouches organiques
auto-assemblées**

Préambule

Dans cette première partie, qui résume la thèse de Nicolas Battaglini, nous allons nous intéresser aux SAMs (Self Assembled Monolayers) formées par des dérivés d'alkylthiols greffés sur des surfaces d'or (Au (111)), et à leur imagerie par Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM).

Ces travaux sont les premiers que nous avons entrepris pour l'étude d'une molécule unique, un photochrome organique, en STM à température ambiante. Le cahier des charges expérimental était le suivant :

- la molécule doit être immobile sous la pointe du STM : la solution la plus simple, à température ambiante, est d'ancrer l'objet au substrat
- la molécule ne doit pas interagir fortement avec son support, pour que les mesures réalisées soient représentatives de l'objet, et non de son couplage avec le substrat

Notre idée a été d'utiliser des SAMs d'alkylthiols comme des matrices dans lesquelles nous viendrions insérer des objets « étrangers » afin de pouvoir réaliser nos mesures STM sur des nano-objets individuels.

Les monocouches d'alkylthiols sont une matrice intéressante pour ces études : ce sont des couches isolantes, fines et structurellement bien définies.

Dans ce but, Nicolas Battaglini a développé au cours de sa thèse des protocoles de préparation de ces substrats, et a étudié leurs structure et leurs propriétés électriques en STM. Il a pu ensuite y insérer les molécules photochromiques que nous souhaitions étudier pour les observer individuellement.

Chapitre 1

Élaboration et imagerie de monocouches organiques auto-assemblées

1.1 Présentation des couches monomoléculaires auto-assemblées

L'auto-assemblage est un processus permettant la formation spontanée de structures complexes à partir de briques élémentaires. Plusieurs échelles d'énergies et de nombreux degrés de liberté gouvernent ces processus. Un exemple classique de ce type de structures est la membrane cellulaire des êtres vivants constituée d'un ensemble de lipides de protéines et de sucres auto-assemblés en un double feuillet. Les monocouches auto-assemblées (Self Assembled Monolayer ,SAM) désignent un assemblage moléculaire de surface. Une SAM est formée par adsorption d'un surfactant ayant une affinité chimique spécifique pour son substrat. Ces surfaces organiques connues depuis le début du XX^e siècle ont trouvées de nombreuses applications avec l'essor de la physique des surfaces (voir par exemple l'introduction de [1]). Dans le système que nous allons étudier, les molécules sont chimisorbées sur le substrat.

Une molécule candidate à l'édification d'une SAM, doit donc présenter au minimum une terminaison ayant une affinité chimique spécifique pour le substrat. Une des terminaisons les plus utilisées est la terminaison thiol $-SH$ présentant une forte affinité avec les métaux. Le corps de la molécule va jouer un rôle déterminant dans les interactions intermoléculaires. La nature chimique de la surface formée sera déterminée par la fonction terminale des molécules utilisées.

1.2 Processus d'assemblage des alkylthiols sur Au (111)

Les thiols et les disulfides, se lient fortement à l'or, métal relativement inerte chimiquement, et facile à déposer en couches minces. Ils forment des couches auto-assemblées sur cette surface. Ceci explique la popularité du système alkylthiols / Au pour l'élaboration de

couches auto-assemblées,

La formation de la monocouche peut-être divisée en plusieurs étapes (voir figure 1.1) : l'adsorption puis la liaison chimique des molécules avec le substrat, puis la diffusion qui va conduire à une couche ordonnée par le biais des interactions attractives intermoléculaires.

Le bilan net de ces différentes interactions fait que le processus d'adsorption d'un alkyl-thiol sur une surface d'or est légèrement exothermique ($\Delta E_{ads} \simeq 0,2eV$ [2]) et spontané.

L'énergie de liaison $S - Au$ est évaluée à 1,9eV [1]. C'est une liaison forte thiolate/Au ($S^- - Au$). L'atome de soufre présente en effet une sous-couche électronique $2p$ incomplète et une électronégativité plus importante que celle de l'or [3], ce qui explique la polarisation de cette liaison.

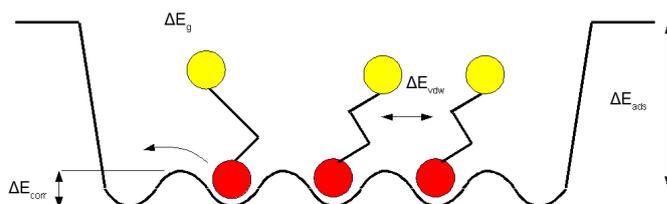


FIGURE 1.1 – *Energies mises en jeu lors de la formation d'une SAM :*

Adsorption d'une molécule sur la surface : la molécule doit se libérer du solvant, puis réagir chimiquement avec l'or. L'énergie résultante est notée ΔE_{ads} .

Arrangement ordonné sur la surface via la diffusion des molécules adsorbées : la diffusion est liée à la corrugation du potentiel de surface ΔE_{corr} , et les interactions attractives entre molécules sont essentiellement des interactions de van der Waals ΔE_{vdw} .

Au cours de l'adsorption, à faible taux de couverture, les molécules sont couchées sur le substrat du fait des interactions attractives de van der Waals molécules / métal. Lorsque le taux de couverture augmente, les molécules vont progressivement se redresser pour former la monocouche assemblée. La cohésion de la monocouche va alors être assurée par des interactions attractives de van der Waals intermoléculaires (énergie de l'ordre de 0.7eV par molécule pour le décanethiol).

Les molécules peuvent se chimisorber sur 2 sites cristallographiques d'une surface d'or (111) :

- site "on top" au sommet d'un atome d'or

1.3 Imagerie en STM de couches d'alkylthiol

— site “hollow” avec une symétrie d’ordre 3, c’est à dire en pont sur 3 atomes d’or. Les adsorptions sur ces deux sites sont très proches en énergie (moins de 0.1eV d’écart), mais c’est *à priori* le site hollow qui est privilégié du fait de sa plus grande coordination. Il permet une meilleure répartition du déficit de charge (environ 0.4e [1]) sur 3 atomes d’or. Ces sites d’adsorption conduisent pour une couche complète de molécules à une reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° relative à la surface d’or (111).

Cette reconstruction correspond à une distance entre molécule d’environ 5Å[4]. Le rayon de van der Waals d’un atome de soufre étant de 1.85Å, les interactions entre ceux-ci joueront un rôle négligeable dans la cohésion. La distance optimale pour les interactions entre chaînes polyméthylènes est quant à elle de 4.24Å (distance entre chaînes dans un cristal d’alcane). Pour accommoder la distance de 5Å, les chaînes vont avoir tendance à s’écarter de la normale à la surface, pour maximiser leurs interactions. Pour les alkylthiols l’inclinaison mesurée par spectroscopie IR est d’environ 30 degrés¹.

La cristallographie de la surface d’or impose, pour une couche compacte une reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°, mais des études par spectrométrie IR en réflexion [5] ont indiqué qu’il existe deux configurations possibles pour la chaîne alkyl greffée sur la surface d’or. Ces deux configurations diffèrent par l’orientation du plan contenant le squelette carboné des molécules. De fait la maille élémentaire est décrite comme une sur-structure $c(4 \times 2)$ de la maille hexagonale $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° (figure 1.2). Nous verrons cependant dans la section 1.3.3, que nous ne résolvons pas systématiquement ces orientations moléculaires en STM.

1.3 Imagerie en STM de couches d'alkylthiol

1.3.1 Sélection bibliographique

La disponibilité des techniques de microscopie en champ proche à la fin des années 80, a permis d’espérer observer dans l’espace direct la structure de ces monocouches. L’outil de choix pour cela est le STM. Il peut sembler paradoxal de vouloir observer par cette technique des objets fondamentalement isolants, mais de fait, la très faible épaisseur des couches formées (de l’ordre du nm) sur un substrat métallique permet leur observation.

La première étude de ce type a été publiée en 1991 par M.D Porter *et al* [6]. Les images produites montrent sans ambiguïté une structure compatible avec la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° par rapport à la face (111) de l’or pour des molécules d’octadecanethiol. En 1994, 2 groupes publient quasiment simultanément des travaux sur l’observation en STM de la surstructure $c(4 \times 2)$ pour des molécules de dodécaneethiol (Anselmetti *et al* [7]), et d’octaneethiol et décaneethiol (Poirier *et al* [8]). Ces 2 études mettent également en évidence la structure à plus grande échelle des monocouches, constituées de domaines cristallins (extension latérale typique de 10 nm) séparés par des parois de domaines alignées suivant les directions cristallographiques de la surface métallique sous-jacente, ainsi que des défauts, certains apparaissant comme des trous dans la monocouche. Une autre étude [9], a montré

1. La distance optimale entre chaînes, est de $d = 4.24\text{Å}$, or greffées sur la surface elles sont distantes les unes des autres de 5 Å. Si l’on assimile ces chaînes à des cylindres, afin de maximiser leurs interactions, elles vont s’incliner d’un angle α par rapport à la normale jusqu’à ce que la projection de leur diamètre sur la surface d_{app} vaille 5Å. Soit un angle $\alpha = \cos^{-1}(d/d_{app}) = \cos^{-1}(4.24/5) \simeq 32^\circ$

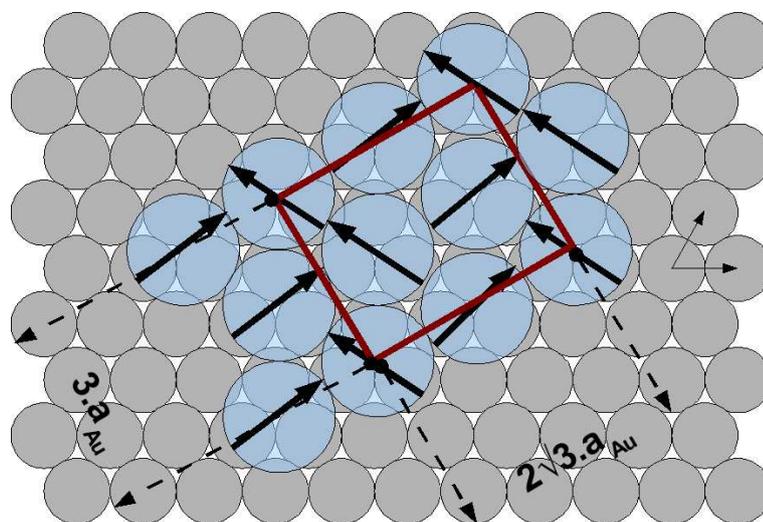


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d’une surstructure $c(4 \times 2)$.
 La reconstruction résultante est une $3 \times 2\sqrt{3}$ $R30^\circ$ relative à la surface d’Au (111) [4]. Les molécules sont toutes inclinées d’un angle de 30° par rapport à la normale à la surface. Sur le schéma, des orientations possibles du plan contenant le squelette carboné des molécules sont représentés par des flèches.

que ces trous ne sont pas des lacunes dans la monocouche, mais des lacunes dans la surface d’or. Ces lacunes sont créées par un processus d’attaque chimique au cours de l’adsorption des molécules sur la surface. La profondeur des dépressions observées correspond à des multiples de la hauteur d’une marche monoatomique d’or, et il est possible d’observer en STM les molécules adsorbées au fond de ces trous. Des mesures d’absorption atomique [10] montrent la présence d’atomes d’or dans les solutions où l’on incube les surfaces. Ce qui est cohérent avec la force de liaison S-Au (1.9 eV, voir section 1.2) comparée à l’énergie de cohésion de surface pour la face (111) de l’or (de l’ordre de 1 eV par atome). Ces études indiquent que les monocouches ne sont pas des édifices figés. En solution des molécules désorbent, d’autres s’adsorbent. Cette dynamique d’échange de molécules peut-être une voie de synthèse de couches mixtes.

1.3.2 Réalisation expérimentale

Au cours de la thèse de Nicolas Battaglini, nous avons mis au point des protocoles de préparation de couches d’or et de monocouches auto-assemblées détaillés dans son mémoire [11]. Nous avons pu ainsi imager les couches obtenues jusqu’à la résolution moléculaire. Les premières études [7–9] datant des années 1990, ont notamment montré qu’une impédance tunnel de plusieurs dizaines de $G\Omega$ était nécessaire pour observer la reconstruction $c(4 \times 2)$. Dans notre cas, les conditions d’imagerie donnant de bons résultats sont : tension pointe / échantillon $V_t = -900$ mV (tension appliquée à l’échantillon) et courant tunnel $I_t = 2$ pA, soit une impédance tunnel de 450 $G\Omega$. Sauf indications contraires les images présentées dans

1.4 Préparation de couches auto-assemblées à deux composants

la suite de ce chapitre ont été réalisées dans ces conditions, et sont exemptes de traitements numériques (filtrage par transformée de Fourier par exemple). Les monocouches étudiées sont constituées de molécules de décanethiols ou d'octanethiols, des résultats similaires ont été obtenus dans les deux cas.

1.3.3 Principaux résultats

Les images obtenues sur nos échantillons [12] sont en accord avec les résultats de la littérature. A grande échelle (figure 1.3) on observe qu'après immersion dans une solution de décanethiols, une surface d'or est décorée par de petits domaines moléculaires séparés par des dépressions. Ces dépressions n'existent pas nativement sur la surface d'or, elles correspondent aux zones de la surface qui ont été attaquées par les décanethiols. A plus petite échelle (figure 1.4), on résout la structure moléculaire de la monocouche. On note l'organisation des molécules en domaines cristallins séparés par des défauts : joints de grains et dépressions. Au sein des domaines organisés, on observe clairement l'empilement hexagonal compact correspondant à la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° de la face (111) de l'or. La distance typique mesurée entre molécules est de 0.5 nm.

Nous avons également réalisé des images à haute résolution de domaines denses de molécules (figure 1.5), où nous observons différents contrastes moléculaires. Si l'on admet que la structure du film est toujours une maille $c(4 \times 2)$, celle-ci n'est pas toujours résolue pour des conditions données d'imagerie, comme illustré sur la figure 1.5. Certaines images (2,3 et 4 de la figure) mettent en évidence un contraste entre molécules ($\Delta z \simeq 0.05$ nm) correspondant à différentes orientations possibles de la molécule dans la maille $c(4 \times 2)$ (voir figure 1.2). Mais cette différence de hauteur n'est parfois pas résolue (image 1 de la figure), on n'observe alors que la maille plus petite $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°. Ceci nous amène à penser qu'il peut y avoir des interactions pointe / surface jouant sur le contraste observé. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 2.

1.4 Préparation de couches auto-assemblées à deux composants

Nous voulons utiliser une SAM comme matrice pour y insérer une molécule test et l'y maintenir à température ambiante. Cela implique la synthèse de couches mixtes et leur imagerie.

La thermodynamique et la cinétique jouent en défaveur de la préparation d'échantillons de ce type. Nous avons vu plus tôt (section 1.2), que la formation de la monocouche provient de l'adsorption spontanée des molécules à la surface, et son organisation d'interactions intermoléculaires. Lors de la coadsorption de 2 espèces, la balance entre les 2 types d'interactions (molécule / surface et molécule / molécule) provoque généralement un processus de démixion. Cela conduit à des monocouches où les 2 composants sont spatialement séparés comme cela a été montré lors de certaines études AFM et STM *in situ* (voir par exemple [13, 14]). Les études de Tamada *et al* [15], ont montré qu'il y a peu de latitude de concentrations relatives des 2 espèces conduisant à des couches mixtes spatialement homogènes, même pour des molécules chimiquement proches, comme deux alkylthiols de longueurs

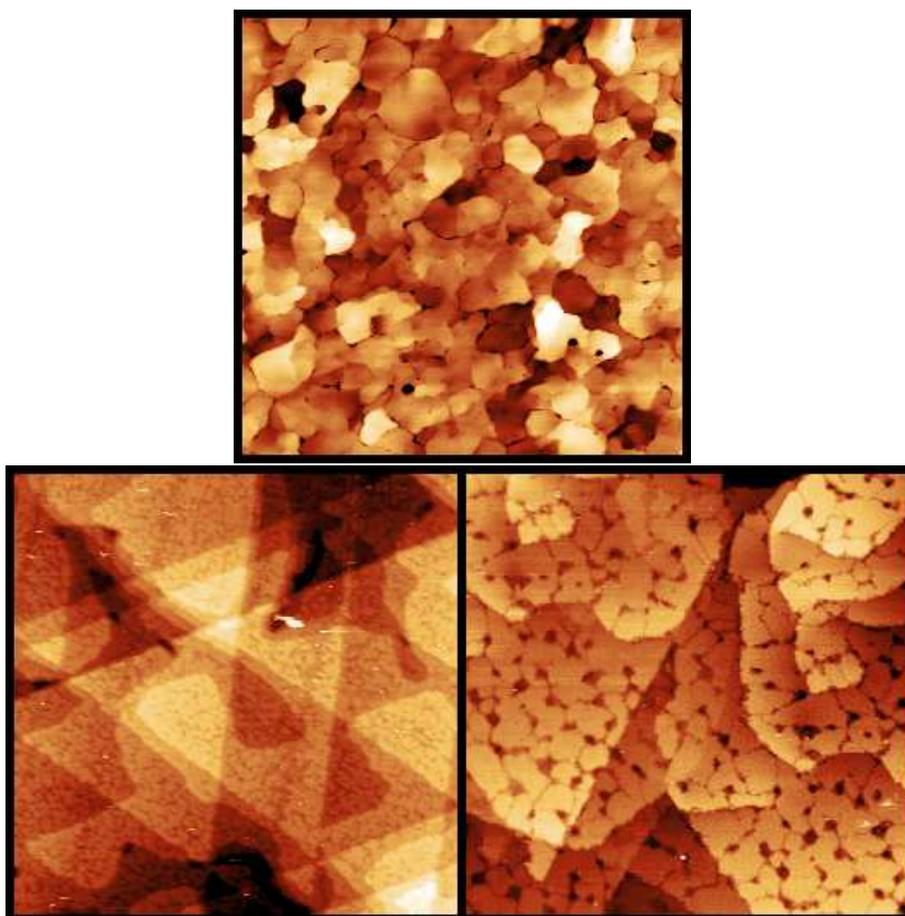


FIGURE 1.3 – *Haut* : image AFM typique de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, échelle z 15 nm, d'un film d'or polycristallin déposé sur mica, la rugosité RMS de ce type d'échantillon est de 1.75 nm et l'extension latérale des terrasses est de 500nm ;
Bas : à gauche, image STM typique ($400 \times 400 \text{ nm}^2$, échelle en z 1.5 nm) d'un film d'or après immersion dans une solution de décanethiol, les terrasses d'or sont décorées par la monocouche auto-assemblée ; à droite, image STM à plus petite échelle ($256 \times 256 \text{ nm}^2$, échelle en z 1.5 nm) montrant que les molécules s'organisent à la surface de l'or en domaines denses séparés par des dépressions et des joints de grains.

1.4 Préparation de couches auto-assemblées à deux composants

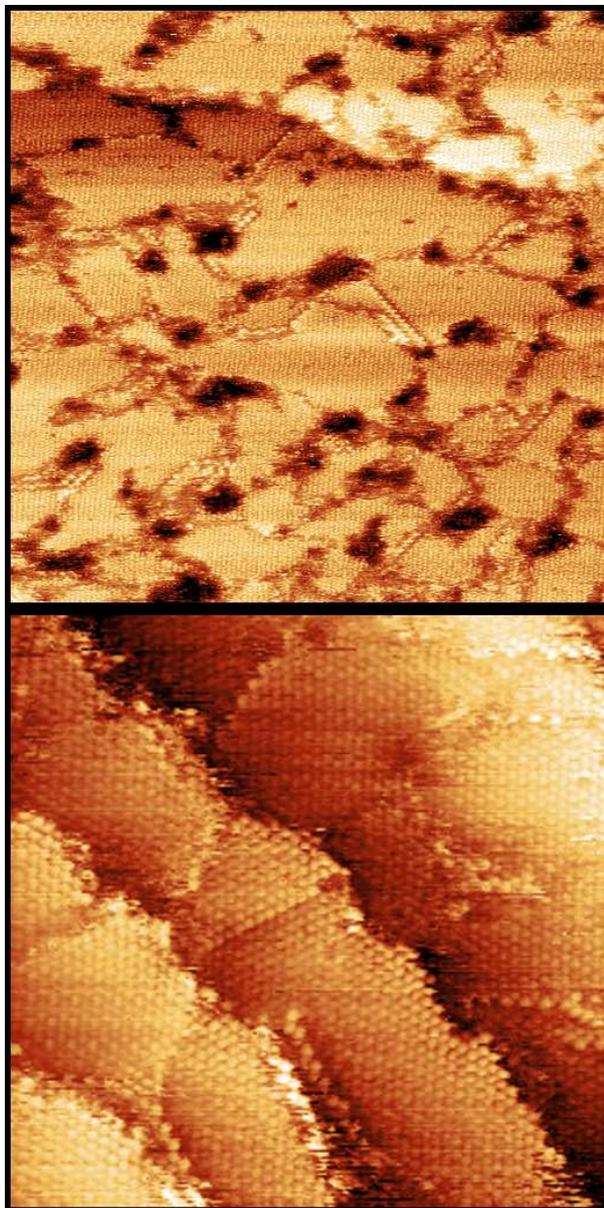


FIGURE 1.4 – Images STM d'une monocouche auto-assemblée de décanethiols. **Haut** : image 51.2x51.2 nm², échelle en z 0.8nm, montrant la structure générale de la monocouche constituée de domaines organisés de molécules séparés par des défauts (joints de grains, dépressions dues à l'attaque chimique). **Bas** : image 25.6x25.6 nm, échelle en z 1 nm de quelques domaines organisés de molécules, la structure de ces domaines organisés est une surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° de la face (111) de l'or sous-jacent.

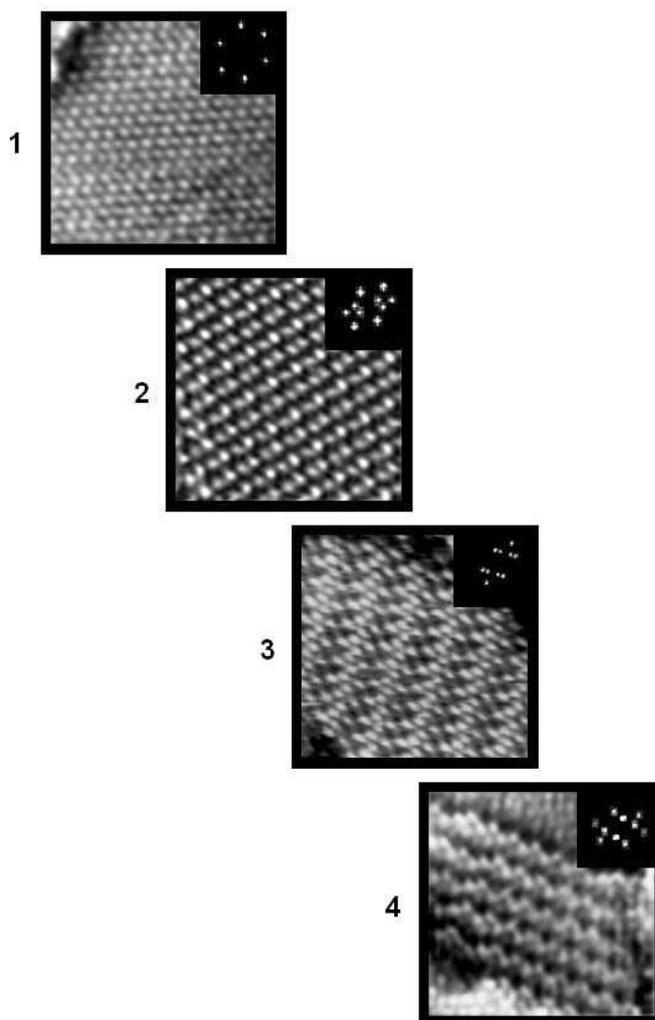


FIGURE 1.5 – Images STM haute résolution $8 \times 8 \text{ nm}^2$, échelle en z 0.5 nm de domaines organisés de décanethiols sur $\text{Au}(111)$ présentant différents contrastes, pour les mêmes conditions d'imagerie ($V_t = -900 \text{ mV}$, $I_t = 2 \text{ pA}$). En encarts en haut à gauche de chaque image, la transformée de Fourier des images. La maille élémentaire de la monocouche est dénommée $c(4 \times 2)$ (correspondant à une surstructure $3 \times 2 \cdot \sqrt{3}$ de la face (111) de l'or).

1 : pas de contraste apparent entre les différentes orientations moléculaires au sein de la maille, les molécules sont organisées comme une reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, la distance moyenne entre molécules de l'ordre de 0.5 nm .

2,3,4 : lorsque la différence de hauteur ($\Delta z \simeq 0.05 \text{ nm}$) entre molécules due aux différentes orientations possibles du plan contenant la chaîne carbonée de la molécule est résolue, on image clairement la maille réelle $c(4 \times 2)$ (correspondant à une surstructure $3 \times 2 \cdot \sqrt{3}$ de la face (111) de l'or).

1.4 Préparation de couches auto-assemblées à deux composants

différentes.

Plusieurs voies de préparation des couches peuvent être envisagées : la coadsorption des 2 molécules (référence précédente), ou l'incubation d'une monocouche formée dans une solution contenant la deuxième molécule que l'on souhaite insérer (voir par exemple [16] pour l'insertion de molécules conjuguées dans une SAM d'alkylthiols, où [17] pour deux alkylthiols différents). nous avons montré que la première voie est plus simple à mettre en œuvre et plus reproductible.

La figure 1.6 montre l'imagerie STM d'une monocouche mixte décanethiol / octanethiol préparé par immersion d'un substrat d'or dans une solution mixte (rapport de concentrations 99 :1).

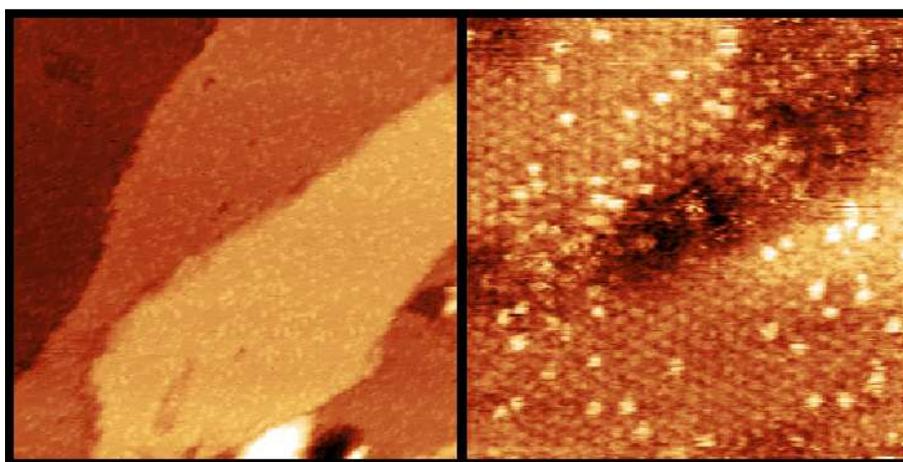


FIGURE 1.6 – Images STM d'un film auto-assemblé mixte d'octanethiols et de décanethiols sur Au(111).

A gauche : tailles de balayage $51.2 \times 51.2 \text{ nm}^2$.

A droite : $12.6 \times 12.6 \text{ nm}^2$; échelle en z : 1 nm. En partant d'une solution contenant 1 % de décanethiol et 99 % d'octanethiol, le taux de couverture apparent de la surface en décanethiol est d'environ 10 % .

Le contraste moléculaire dépend fortement des conditions d'imagerie. Ici les molécules de décanethiols apparaissent en surbrillance, dispersées dans la matrice d'octanethiol . Dans le cas des alcanethiols, l'énergie de physisorption augmente avec la longueur de la chaîne carbonée [18], ce qui implique une cinétique d'adsorption plus rapide pour les décanethiols que pour les octanethiols.

Cela explique que pour obtenir un taux de couverture de surface par les décanethiols d'environ 10 %, on parte d'une solution ne contenant que 1% de décanethiols. Cette disparité entre le rapport des concentrations en solution et en surface est cohérent avec la littérature existante.

Cette expérience montre la faisabilité de couches mixtes par un processus de coadsorption. Nous allons utiliser ce type d'échantillons pour mesurer la conductance de la couche moléculaire (section 2.3). Caractérisation préalable à l'étude de la conductance d'une molé-

cule photo-active insérée dans la monocouche.

Chapitre 2

Caractérisation de la jonction

Cette caractérisation est indispensable à notre étude. Nous voulons en effet insérer un objet dans une matrice à priori isolante, et imager ce système en microscopie tunnel. Les études pionnières d'imagerie STM de monocouches d'alkylthiols ont montrées que la résolution moléculaire n'était obtenue qu'au prix d'une impédance tunnel de l'ordre de plusieurs $G\Omega$. Cela est confirmé par notre propre expérience. La variabilité des contrastes observés en fonction des conditions d'imagerie nous oblige à nous poser cette question : *Ne touche-t-on pas la surface avec la pointe, même non destructivement, lorsque l'on image de tels systèmes ?*

2.1 Mise en évidence d'une interaction pointe / surface

La figure 2.1 présente des images STM réalisées sur un échantillon présentant une densité de molécules inférieure à la monocouche [12]. Sur l'image à grande échelle on distingue des zones claires correspondant à des domaines denses de molécules, séparés par des zones moins résolues et striées que l'on peut attribuer à des phases de faible densités où les molécules sont couchées sur le substrat. A plus petite échelle, nous constatons que la structure moléculaire des domaines denses est apparemment identique à celle d'une monocouche. Ces résultats sont en accord avec des études plus complètes (voir par exemple [19]) du mécanisme et de la cinétique d'auto-assemblage des alkylthiols sur or.

Sur l'image de droite de la figure 2.1, nous avons modifié le courant de consigne au cours de l'acquisition de 2 pA à 12 pA puis à 2 pA.

Nous observons un changement de contraste dans l'îlot de molécules dense : lorsque le courant augmente, la pointe s'approche de la surface, ce qui correspond à la partie plus sombre de l'image.

Nous avons extrait des profils suivant le sens de balayage rapide (axe x) de cette image. Les résultats sont reportés à la figure 2.2. Ces profils traduisent les mouvements verticaux de la pointe au cours du balayage. On constate que le front montant (le balayage s'effectue de la gauche vers la droite de l'image) de l'îlot est moins abrupt pour un courant de 12 pA que pour 2 pA. Nous interprétons cette courbure du profil comme la signature d'une interaction mécanique entre la pointe et la couche, contraignant les molécules à se coucher

et provoquant une déformation de l'îlot . Cette déformation est parfaitement réversible.

Cela confirme indirectement qu'une impédance tunnel élevée de plusieurs centaines de $G\Omega$ est nécessaire pour imager *sans la toucher* une monocouche de décanethiol. Pour une même impédance tunnel (2pA, 900 mV) cet effet n'est pas observé pour une couche d'octanethiols dont les chaînes sont plus courtes.

Nous avons complété cette constatation qualitative, par une mesure de la distance pointe / surface par spectroscopie courant / distance.

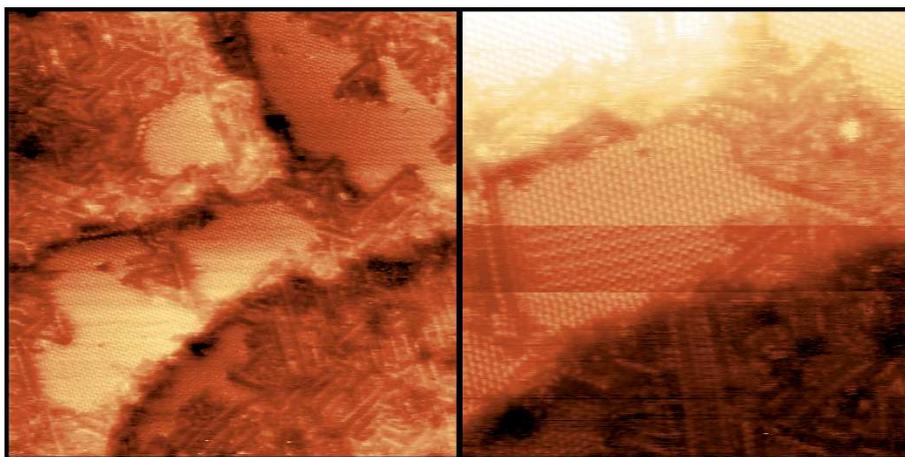


FIGURE 2.1 – Images STM d'un film d'or immergé 30 s dans une solution de décanethiol.

A gauche : image $51.2 \times 51.2 \text{ nm}^2$, échelle en z 1nm, montrant la coexistence d'îlots denses de molécules organisées séparés par des zones de plus faible densité où les molécules sont couchées sur le substrat (zones présentant une structure striée).

A droite : image $25.6 \times 25.6 \text{ nm}$, échelle en z 0.7 nm. Résolution moléculaire sur un îlot dense de molécules. Pendant l'acquisition de l'image, le courant de consigne a été modifié de 2 à 12 pA puis à 2pA (du bas vers le haut). Lorsque le courant augmente, la pointe est plus proche de la surface, cela correspond à la zone centrale sombre de l'image .

2.2 Détermination de la distance pointe / surface par spectroscopie $I(z)$

En plus de jouer le rôle de substrat pour immobiliser une molécule tierce, la monocouche doit aussi jouer le rôle de cale isolante pour les molécules supportées. Il est donc important de connaître la distance pointe / surface au dessus de la monocouche dans les conditions d'imageries courantes (impédance tunnel de $500 G\Omega$).

Cela peut-être fait en étudiant la dépendance du courant tunnel à la distance par spectroscopie $I(z)$. Pour des raisons techniques, nous avons réalisé la mesure en mode courant constant (boucle active), en changeant séquentiellement le courant de consigne au cours du

2.2 Détermination de la distance pointe / surface par spectroscopie $I(z)$

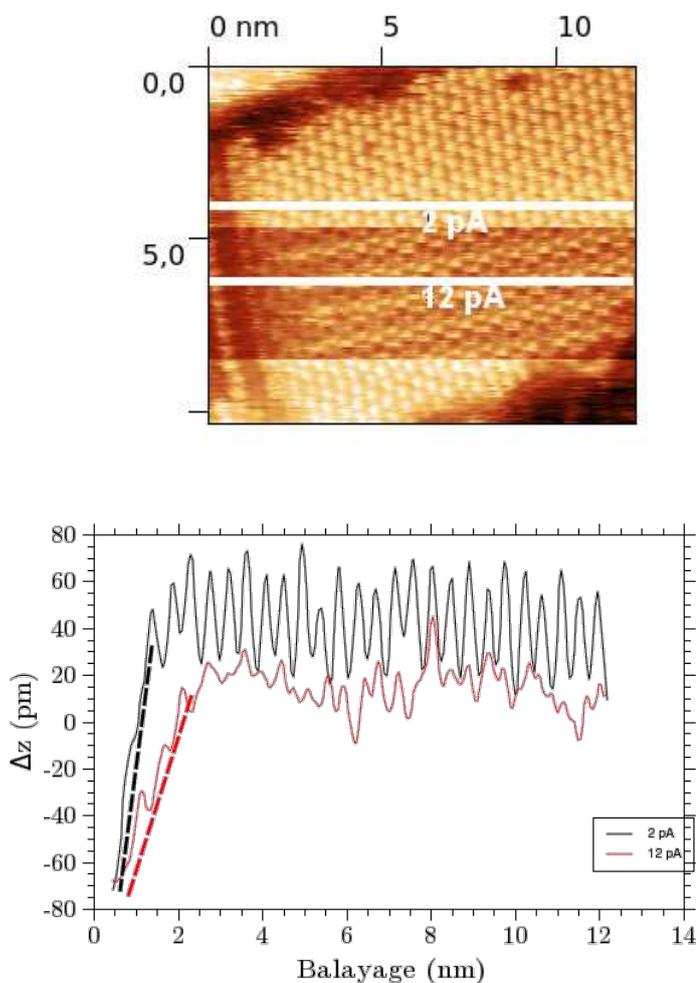


FIGURE 2.2 – 2 lignes de balayage extraites de l'image précédente. La première ligne correspond à un profil extrait suivant l'axe rapide de balayage pour un courant de consigne de 2 pA, la deuxième pour un courant de 12 pA. Les profils ont été moyennés sur 8 lignes de balayage et alignés par rapport au bord de l'îlot. On constate que le front montant (le balayage s'effectue de la gauche vers la droite de l'image) de l'îlot est moins abrupt pour un courant de 12 pA que pour 2 pA, bien que les constantes de temps de la boucle de rétroaction du STM soient inchangées. Le changement de contraste, et les variations de profil sont attribués à une interaction mécanique (réversible) pointe / surface du film.

balayage. Nous effectuons des séquences $I_{t0}/I_{t1}/I_{t0}$. Pour chaque séquence, nous mesurons la différence de hauteur (moyennée sur plusieurs lignes de balayage) induite par la variation de courant. On peut alors construire une courbe $I_t = f(\Delta z)$ comme présenté sur la figure 2.3.

La figure 2.3 présente un graphe $I_t = f(\Delta z)$ construit à partir de deux mesures distinctes avec 2 pointes différentes sur 2 échantillons de décanethiol sur or¹. En abscisse le Δz représente la variation de distance pointe surface relativement à la distance pour le courant de consigne $I_{t0} = 2$ pA. Un Δz négatif signifie que la pointe s'approche de la surface. On observe clairement 2 régimes de transport sur ce graphe.

1. le régime tunnel classique avec une dépendance exponentielle du courant à la distance pour des courants variant de 2 à environ 10 pA, et des Δz variant de 0 à -1.5 Å. La dépendance exponentielle est marquée par le segment de droite tracé sur le graphe. Ces mesures nous permettent d'estimer le facteur de décroissance du courant à $\alpha = 1 \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$
2. à plus fort courant, un régime différent dans lequel la dépendance exponentielle du courant à la distance n'est plus respectée (courant supérieurs à 10 pA Δz inférieurs à -1.5 Å)

Ces mesures sont cohérentes avec la constatation qualitative du paragraphe 2.1, d'une interaction pointe / surface pour des courants de consigne supérieurs à 10 pA. Dans cette situation on ne fait plus formellement de la microscopie "tunnel", la pointe interagit en effet avec la couche isolante, et modifie ses propriétés au cours du balayage. Ces données nous indiquent également que pour un courant de consigne de 2pA, l'interaction pointe / surface se produit pour un Δz d'environ -1.5 Å pour une couche de décanethiol, ce qui signifie que si l'on souhaite insérer un objet dans la couche, il ne pourra pas émerger de plus de 1.5 Å. Au delà, la pointe interagira mécaniquement avec cet objet. Ce qui laisse peu de marge de manœuvre, même pour une impédance tunnel élevée de l'ordre de plusieurs centaines de GΩ.

Pour pallier à ce problème, deux solutions peuvent être envisagées : diminuer le courant de consigne afin d'éloigner la pointe de la surface, et/ou réduire l'épaisseur de la couche d'alcanethiols afin de diminuer l'épaisseur totale de la barrière tunnel.

La première solution est difficilement envisageable à température ambiante pour des raisons purement instrumentales, sachant que le niveau de bruit du convertisseur courant / tension utilisé dans notre microscope est d'environ 0.5 pA (pour une bande passante de 1 kHz nécessaire à la régulation). Elle reste envisageable dans un microscope à basse température dont la stabilité mécanique permet de réduire la bande passante nécessaire à la régulation, et conséquemment le niveau de bruit sur le courant mesuré.

La deuxième alternative est d'utiliser des alkylthiols comportant des chaînes carbonées plus courtes, afin de réduire l'épaisseur de la couche isolante, et d'augmenter la distance pointe / surface à courant de consigne équivalent. Dans une chaîne d'alkylthiol insérée dans un film auto assemblé, la suppression de deux unités méthylène (CH_2) correspond à une diminution d'épaisseur de 2.2 Å. La situation idéale pour notre projet serait donc de travailler avec des chaînes les plus courtes possibles, sachant qu'une différence de hauteur de 1 Å se

1. Les mesures ont été réalisées dans une goutte de décane

2.2 Détermination de la distance pointe / surface par spectroscopie $I(z)$

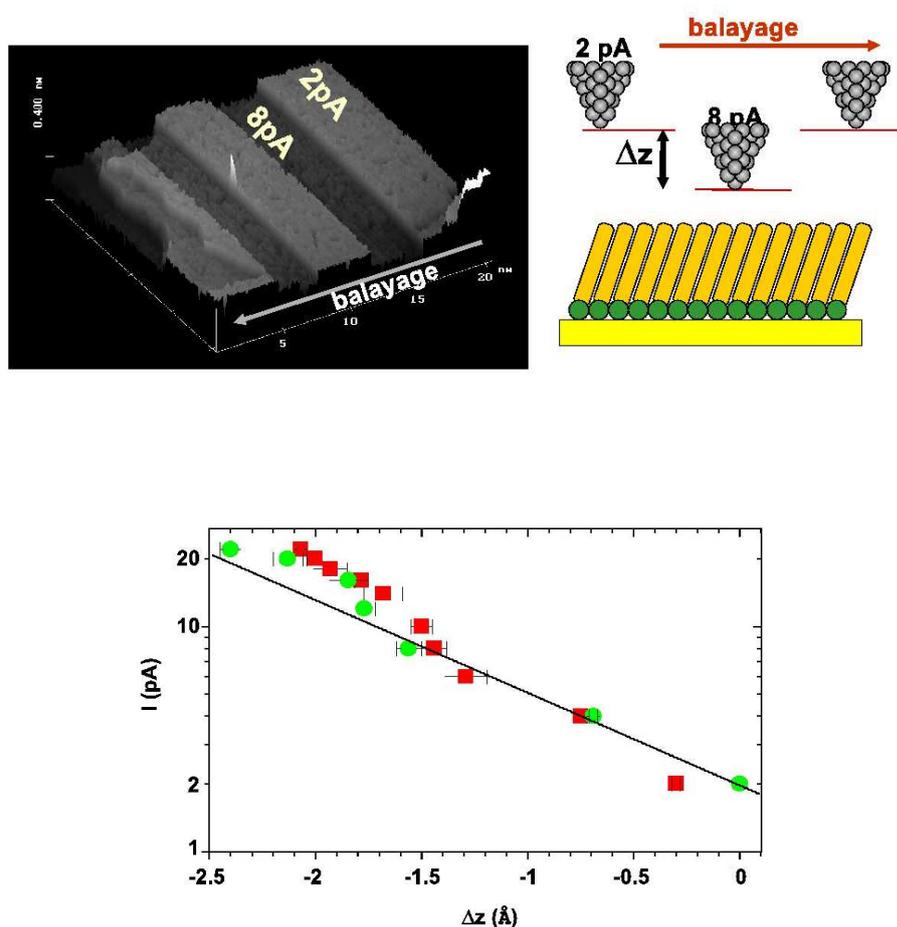


FIGURE 2.3 – Haut : Acquisition d'une mesure $\Delta z = f(I_t)$ en STM à boucle de régulation active pour un film de décanethiol. Lorsque le courant de consigne varie le changement d'altitude de la pointe est enregistré sur le profil topographique. A l'aide d'une image de ce type on peut mesurer une variation d'altitude en fonction du courant tunnel.

Bas : Le graphe $I_t = f(\Delta z)$ construit à partir de 2 séries de mesures sur 2 films de décanethiols. Les Δz négatifs correspondent à une distance pointe échantillon plus petite qu'avec le courant de consigne ($\Delta z = 0$ pour $i_t = 2$ pA). On observe 2 régimes de transport sur ce graphe, une dépendance exponentielle du courant à la distance caractéristique du régime tunnel pour $\Delta z < -1.5$ Å, puis un autre régime que nous associons à un contact pointe/ surface. Les mesures prises dans le régime tunnel permettent d'estimer le paramètre d'atténuation du courant $\alpha = 1 \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$.

traduit par une variation de courant tunnel d'environ 1 ordre de grandeur. Il est cependant nécessaire de trouver un compromis. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2, l'énergie motrice de l'assemblage provient des interactions entre chaînes, ce qui signifie que plus les chaînes sont courtes, plus l'énergie de cohésion de la couche formée sera faible. Nous avons obtenu de bons résultats, et ce d'une manière routinière avec des couches d'octanethiols (8 unités méthylène par chaîne). Avec des courants de quelques pA, nous n'observons pas d'interaction pointe / surface pour des couches d'octanethiols.

Dans la suite de l'étude, nous utiliserons ces surfaces comme substrats pour insérer des molécules tierces.

Nous allons maintenant réaliser des expériences sur des films mixtes constitués de molécules d'octanethiols (majoritaires) et de décanethiols (minoritaires), qui représente un cas d'école pour l'insertion de molécules tierces dans une monocouche, puisqu'ici les 2 molécules sont identiques du point de vue des fonctionnalités chimiques, seule leurs longueurs changent. Ce type de monocouches va de plus nous permettre de mesurer la conductance du film moléculaire.

2.3 Mesure de la conductance tunnel de couches mixtes C_8 / C_{10}

Nous souhaitons maintenant mesurer la conductance des monocouches auto-assemblées d'alkylthiols servant de cale isolante². Les électrons engagés dans les liaisons σ de ces molécules sont fortement localisés. L'écart en énergie entre les orbitales HOMO et LUMO pour un décanethiol est d'environ 9 eV [1]. Le caractère isolant de la cale d'épaisseur est un avantage pour l'étude d'un nano-objet isolé, qui se trouvera dans une géométrie de double barrière tunnel (voir par exemple [20]), mais un inconvénient pour l'imagerie STM comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

Si l'on revient à l'imagerie des couches mixtes exposée dans la section 1.4, et plus particulièrement aux images de la figure 1.6, on mesure une différence de hauteur de 1.3 ± 0.2 Å entre les molécules de décanethiol et d'octanethiol. La différence de hauteur réelle entre ces molécules est de 2.2 Å. Si l'on considère que les alcanethiols sont aussi isolants que le vide, les électrons tunnels transitent de la surface métallique vers la pointe, et on ne devrait observer aucune différence de hauteur entre les 2 types de molécules. Si l'on assimile au contraire les alkylthiols à des conducteurs de type métallique, on peut considérer que les électrons transitent du sommet de la couche organique vers la pointe. Dans ce cas la différence de hauteur mesurée devrait correspondre exactement à la différence de hauteur entre les 2 molécules. Ces deux visions sont extrêmes, et nous nous trouvons dans une situation intermédiaire, où l'on considérera les alkylthiols comme des molécules imparfaitement isolantes (partiellement "transparentes" aux électrons).

Pour reprendre l'exemple, des images à résolution moléculaire de la figure 1.5, si les molécules sont transparentes, on ne doit être sensible qu'à leurs sites d'ancrage sur la surface d'or (surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°). A l'opposé, pour des molécules conductrices, on doit être sensible aux différences de hauteur entre molécules dans la couche (maille $c(4 \times 2)$).

2. son rôle essentiel est de découpler la molécule du substrat

2.3 Mesure de la conductance tunnel de couches mixtes C_8 / C_{10}

La géométrie dans laquelle nous avons réalisé les images se présente sous la forme de deux électrodes métalliques séparées par deux barrières tunnels en série (schématisée sur la figure 2.4.A), l'une étant la couche d'alkylthiols, et l'autre le vide (ou plus précisément un liquide isolant, du décane pour cette mesure précise). La conductance au travers de chacune de ces barrières s'exprime

$$G_i = A_i \exp(-\alpha_i d_i)$$

avec A_i la conductance de contact, et α_i le paramètre de décroissance du courant tunnel dans la barrière. La conductance de chaque barrière est proportionnelle à une probabilité de transfert des électrons tunnels, et on exprime la conductance résultant des deux barrières en série comme le produit des 2 conductances.

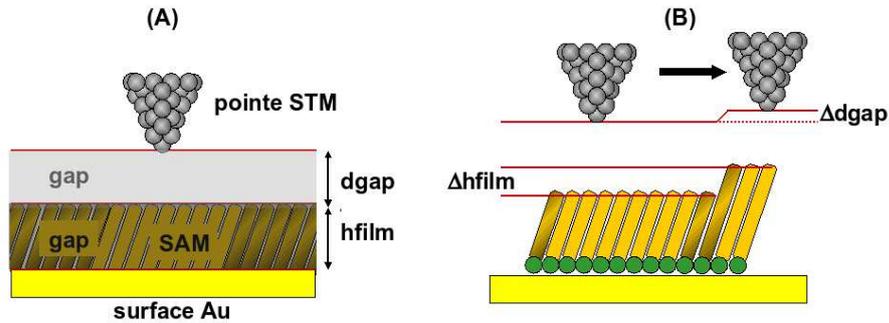


FIGURE 2.4 – (A) : Géométrie des barrières tunnel en série lors de l'imagerie d'une monocouche d'alkylthiols. (B) : Représentation schématique du contraste tunnel observé sur un film mixte d'alkylthiols

Un film contenant des molécules de deux longueurs distinctes, aura pour chacune de ses composantes un jeu de paramètres A_i, α_i, d_i propre. Moyennant quelques approximations :

- les caractéristiques de la barrière pointe / surface du film ne change pas de manière significative lorsque la pointe survole une molécule de décane-thiol ou d'octane-thiol
- le paramètre de décroissance du courant tunnel est identique pour les 2 types de molécules

on peut obtenir une relation simple entre le contraste tunnel observé Δh_{STM} et la différence de hauteur réelles entre molécules Δh_{film}

$$\Delta h_{STM} = \Delta h_{film} \left(1 - \frac{\alpha_{film}}{\alpha_{gap}} \right)$$

Si l'on pose $\alpha_{film} = 0$ (cas de molécules parfaitement conductrices), on retrouve le résultat attendu $\Delta h_{STM} = \Delta h_{film}$.

Cette relation est intéressante puisqu'elle donne accès, connaissant le paramètre de décroissance du courant dans le gap, à celui dans la couche moléculaire. Nous avons mesuré dans la section 2.2 le paramètre $\alpha_{gap} = 1 \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$.

D'après nos mesures on peut maintenant obtenir le rapport

$$\frac{\alpha_{film}}{\alpha_{gap}} = 1 - \frac{\Delta h_{STM}}{\Delta h_{film}} = 0.41 \pm 0.2$$

ce qui nous permet de remonter au paramètre de décroissance du courant dans le film moléculaire $\alpha_{film} = 0.42 \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, en bon accord quantitatif avec celles du groupe de L.A. Bumm [17] ($\alpha_{film} = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$), réalisées sur des décanethiols et des dodécanehiols. La décroissance rapide de la conductance dans la monocouche nous assure une cale isolante correcte pour l'étude d'un nano-objet supporté.

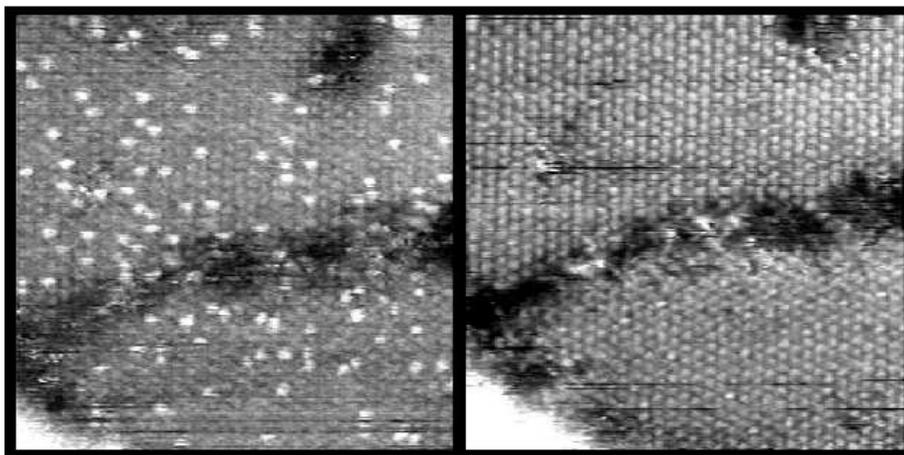


FIGURE 2.5 – Images STM d'une monocouche mixte C_8/C_{10} ($12.6 \times 12.6 \text{ nm}^2$), enregistrées pour 2 courants de consigne : 2 pA à gauche, et 10 pA à droite. Le contraste entre chaînes de différentes longueurs est perdu à 10 pA, du fait de l'interaction entre la pointe et les molécules les plus longues.

En complément de l'observation d'une interaction pointe / surface faite à la section 2.1 et confirmée par les mesures de la section 2.2, nous avons réalisé des images STM sur un film mixte, qui illustrent l'interaction pointe / surface (figure 2.5). Pour un courant de consigne de 2 pA, on observe clairement la résolution moléculaire ainsi que le contraste entre chaînes courtes et longues. Avec un courant de consigne de 10 pA, la résolution latérale est conservée mais plus le contraste entre les 2 longueurs de chaînes. Nous attribuons cette perte (réversible) de contraste au frottement de la pointe sur les groupements méthyl terminaux des décanethiols. Dans ce régime de nanofriction, le STM n'est plus sensible aux variations locales de la structure électronique du film.

D'une manière synthétique, par rapport à notre objectif d'insertion d'une molécule isolée dans une matrice d'alkylthiols, les points marquants de cette étude des SAMs d'alkylthiols sont :

1. les couches d'alkylthiols s'organisent en petits domaines cristallins, séparés par des défauts, même pour des couches de bonne qualité
2. ces couches constituent à petite échelle une bonne barrière isolante La présence de défauts peut cependant rendre problématique des mesures électriques sur de grandes surfaces
3. les caractérisations de ces jonctions nous ont montré que même à haute impédance la pointe ne survole le film qu'à une très faible distance de quelques \AA

2.3 Mesure de la conductance tunnel de couches mixtes C_8 / C_{10}

4. la préparation de couches mixtes, montre une claire tendance à la démixion entre espèces, même pour des molécules proches chimiquement.

L'ensemble de ces résultats montre que nous pouvons légitimement utiliser des monocouches auto-assemblées comme barrière tunnel pour l'étude de nano objets individuels.

Chapitre 3

Insertion de photochromes

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser à l'observation STM de photochromes organiques enchâssés dans une matrice auto-assemblée d'octanethiols sur or. Les principaux résultats de cette étude sont repris dans la publication de N. Battaglini *et al* [21].

Le photochromisme est défini comme la transformation réversible photo-induite d'une molécule entre 2 états dont les spectres d'absorption optiques sont différents. Le photochromisme est donc généralement associé à un changement de couleur, signature d'un changement de conformation et de propriétés électroniques de la molécule considérée (modification de la conjugaison ou de la délocalisation des électrons π par exemple). Un article de revue paru en 2000 [22] offre un large panorama des études des propriétés optiques de ce type de molécules. Le gros intérêt des photochromes dans le cadre d'applications, est la possibilité de disposer d'un levier extérieur (ici la lumière) permettant de changer d'état. Cela se traduit par un changement de la conductance d'un objet unique observable en STM, comme nous le verrons dans la suite.

La molécule qui a plus particulièrement retenu notre attention appartient à la famille des diaryléthènes [23], et a été synthétisée au CEMES par C. Hortholary et C. Coudret. Ces molécules sont des photochromes de type P, ce qui signifie que l'isomérisation de la molécule ne peut être activée que par le biais d'une irradiation lumineuse, et non thermiquement à 300 K. Le coeur photochromique de cette molécule est un dithyénylethène, dont le changement d'état se produit via un réarrangement péryclic qui conduit à la cyclisation de la partie centrale de la molécule. Les 2 isomères se distinguent de part la conjugaison de la partie centrale de la molécule (figure 3.1) :

- la forme fermée, présentant une large bande d'absorption optique centrée sur 600 nm, est la forme présentant la meilleure conjugaison du fait de la cyclisation centrale de la molécule.
- la forme ouverte, présente elle une moins bonne conjugaison des électrons π , ce qui se traduit par un décalage du maximum d'absorption de la molécule vers le proche UV.

La figure 3.1 montre une représentation schématique du dérivé diaryléthène (que nous nommerons DD par la suite) que nous utilisons sous ses deux formes isomériques, ainsi que leurs spectres d'absorption en solution. La conversion entre les 2 isomères est déclenchée

3.1 Elaboration des couches mixtes

par irradiation dans le rouge ou le proche UV. Une solution de la molécule majoritairement sous sa forme isomérique ouverte est incolore. Elle prend une coloration bleu intense sous irradiation UV. Le photochromisme a également été démontré pour les mêmes molécules greffées sur des nanoparticules d'or [24].

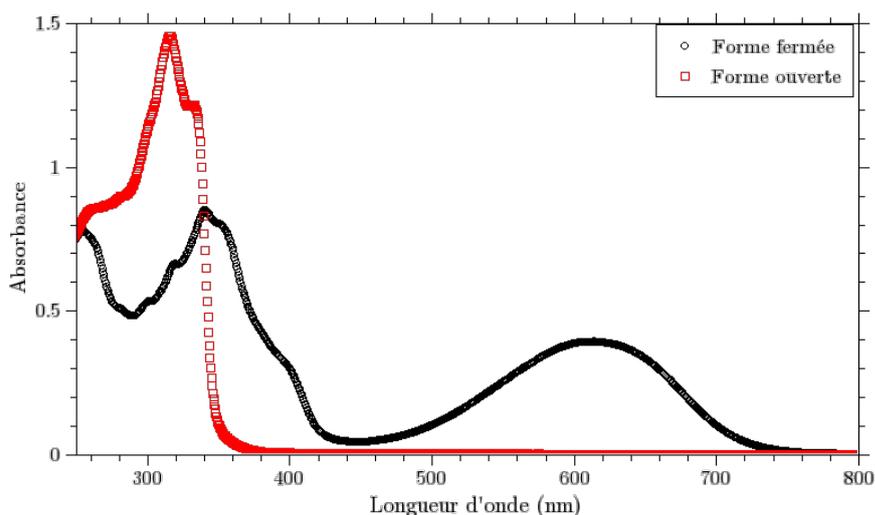
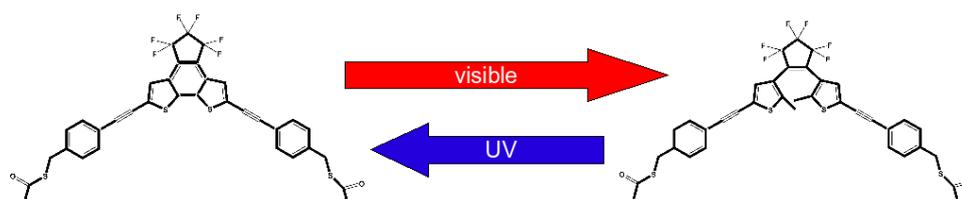


FIGURE 3.1 – Les 2 formes isomériques stables de la molécule photochromique étudiée ainsi que les spectres d'absorption (en solution dans le dichlorométhane) correspondant aux deux isomères. A gauche, la forme fermée (cycle central fermé) présente un pic d'absorption dans le rouge, alors que la forme ouverte (à droite) n'absorbe que dans le proche UV.

3.1 Elaboration des couches mixtes

De part et d'autre du cœur photochromique de la molécule à laquelle nous nous intéressons deux chaînes insaturées terminées par un groupement thiol ont été spécifiquement greffées. Ces chaînes assureront l'ancrage sur une surface d'or. Entre ces points d'ancrage

et les chaînes insaturées un groupement saturé CH_2 assure un découplage entre la surface métallique et la molécule lorsque celle-ci sera greffée chimiquement à l'or.

Nous avons déterminé un protocole permettant de disperser ces molécules sur une surface d'or. Le but étant de former une monocouche auto-assemblée d'octanethiols contenant des DD isolés. Nous avons choisi de réaliser ces échantillons par coadsorption de ces deux molécules en solution (concentrations millimolaires) dans le dichlorométhane. Les 2 espèces chimiques étant très différentes, nous sommes très loin du cas d'école de la solution mixte octanethiol / décanethiol de la section 2.3, et c'est sans surprise qu'un échantillon préparé par coadsorption présente une très forte tendance à la démixion.

Pour un rapport de concentration DD : C8 de 20 : 1, nous obtenons des images STM présentées sur la figure 3.2. A grande échelle (à gauche), on observe des domaines organisés d'octanethiols entre lesquels s'étendent des zones désordonnées. Les zones désordonnées de la monocouche d'octanethiols présentent des protubérances blanches de quelques nanomètres carrés, qui ne sont pas observées sur des échantillons témoins préparés sans DD. Nous les attribuons à des îlots de DD sur lesquels nous n'obtenons pas de résolution moléculaire en STM.

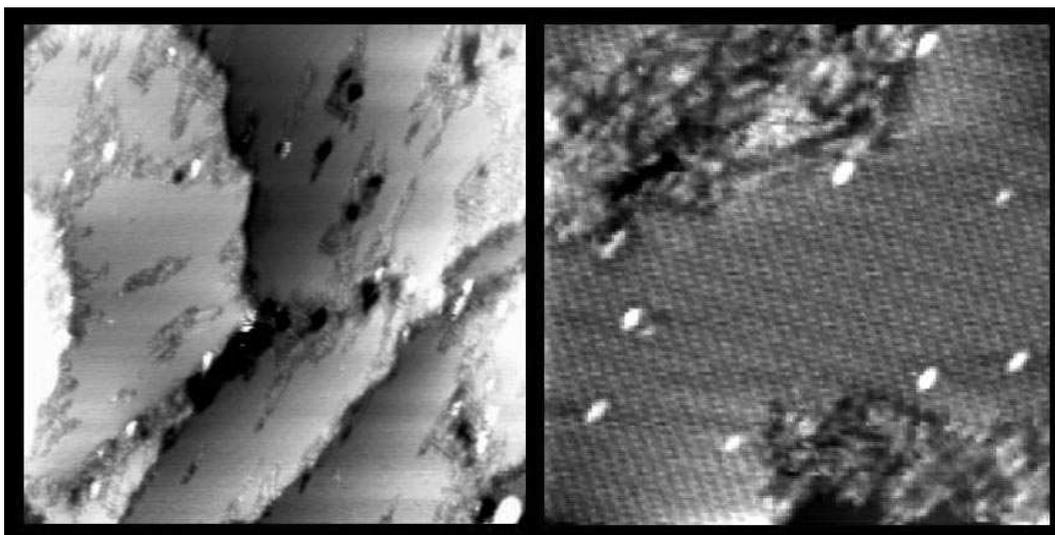


FIGURE 3.2 – Images STM obtenues sur un film mixte DD : octanethiol pour un rapport de concentration 20 : 1.

Gauche : image grande échelle ($128 \times 128 \text{ nm}^2$) illustrant la tendance à la démixion en surface des deux espèces chimiques. Les tâches blanches correspondent à des îlots de DD insérés dans les zones désordonnées de la monocouche d'octanethiol.

Droite : Image haute résolution ($25.6 \times 25.6 \text{ nm}^2$) montrant des DD insérés dans une matrice ordonnée d'octanethiols. Afin de minimiser les interactions pointe / surface les conditions d'imagerie sont $V_t = 800 \text{ mV}$, $I_t = 3 \text{ pA}$.

Les images à résolution moléculaire (3.2 à droite) sur un domaine organisé d'octanethiol montre clairement des défauts ponctuels apparaissant en surbrillance. Ces défauts sont

3.2 Observation des molécules isolées

très différents de ceux que nous observons de façon routinière sur les couches d'alkylthiols (voir par exemple notre étude sur la coadsorption de deux alkylthiols fonctionnalisés [25]). Nous attribuons ces défauts ponctuels, à des DD isolés¹ qui ne perturbent que peu la matrice d'octanethiol. Les protubérances que nous associons aux DD se ressemblent. Ce sont généralement des formes allongées. Cela laisse à penser que les molécules sont greffées par leurs 2 pieds. On note également que les objets imagés ont leurs grands axes alignés, au sein d'un domaine organisé d'octanethiols qui joue ici le rôle d'un gabarit en privilégiant une direction de la surface.

Bien que, comme nous l'avons écrit, la plupart des diaryléthènes se greffent préférentiellement dans les zones désordonnées de la couche d'octanethiols, nous allons, dans la section suivante, nous intéresser exclusivement à l'observation des molécules enchâssées dans les domaines cristallins. Ceci nous assurera notamment une immobilisation latérale des molécules.

3.2 Observation des molécules isolées

En effectuant des balayages successifs dans l'obscurité d'une zone de l'échantillon contenant des DD isolés, nous avons observé que le contraste tunnel apparent des molécules évolue d'une image à l'autre. Cela est illustré sur la série d'images de la figure 3.3. La molécule apparaît réversiblement comme un point brillant (plus conducteur que la SAM environnante) ou sombre (moins conducteur). Cela n'est pas sans rappeler des expériences publiées par l'équipe de S. Lindsay [26], nous y reviendrons plus tard.

Des séries d'images enregistrées à intervalles réguliers d'environ 2 minutes, montrent que la durée typique de "clignotement" d'une molécule isolée est inférieure à cette base de temps (imposée par la vitesse de balayage de notre microscope dans nos conditions de travail). Compte tenu des dérives latérales du microscope, ces durées de clignotement rendent délicates des mesures $I(t)$ ou $z(t)$ en point fixe au dessus d'une molécule.

Pour augmenter notre "bande passante" et nous approcher des durées de clignotement de la molécule, nous nous sommes concentrés sur une ligne de balayage sur laquelle apparaît une section de la molécule. Cela nous permet de visualiser en permanence la molécule tout en mesurant le contraste. Expérimentalement, cela revient à stopper le balayage lent (axe y) après avoir orienté l'axe de balayage rapide x sur l'axe de dérive rapide. Nous enregistrons alors les lignes de balayage successives suivant (x). Cela permet ainsi d'observer l'évolution du profil z suivant l'axe rapide au cours du temps.

Dans ces conditions la fréquence de balayage typique est de 10 Hz, et la dérive du microscope nous limite à une fenêtre d'observation de la molécule isolée de quelques dizaines de secondes. Un exemple typique de ces profils empilés sous la forme d'une image $z(x, t)$ est montré sur la partie droite de la figure 3.3. A partir de ces données nous analysons l'évolution temporelle de la hauteur apparente d'une molécule individuelle. Les profils de hauteur à courant constant pour deux tension de polarisation ($V_t = 300$ et 600 mV) en fonction du temps, ainsi que les histogrammes correspondant sont représentés sur la figure 3.4.

L'observation de ces traces $z(t)$ conduisent à plusieurs constatations :

1. nous reconnaissons toutefois que dans ce genre d'interprétation, un doute peut toujours subsister

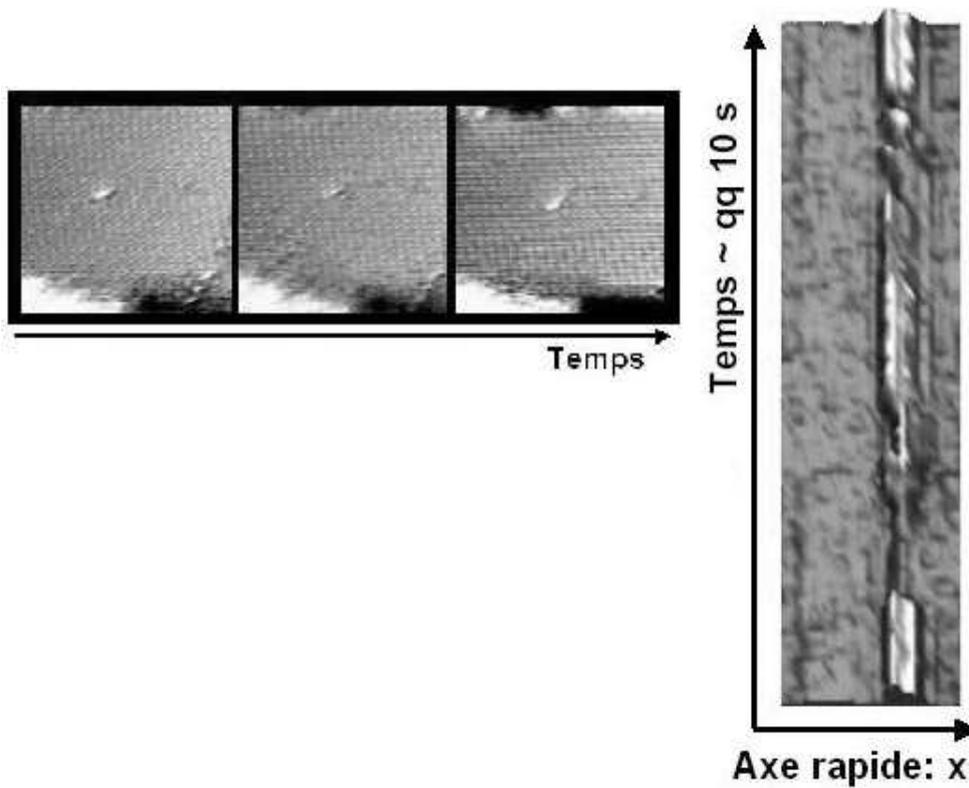


FIGURE 3.3 – **A gauche** : images STM à l'air consécutives sur un film mixte de DD et C8. Taille $12.8 \times 12.8 \text{ nm}^2$, $V_t = 400 \text{ mV}$, $I_t = 3 \text{ pA}$, temps d'acquisition : 2 minutes par image. Le contraste tunnel du DD isolé évolue spontanément.
A droite : pseudo image reconstruite à partir de coupes STM sur un DD individuel en fonction du temps. Echelle $x : 4 \text{ nm}$, $z : 0.5 \text{ nm}$.

3.2 Observation des molécules isolées

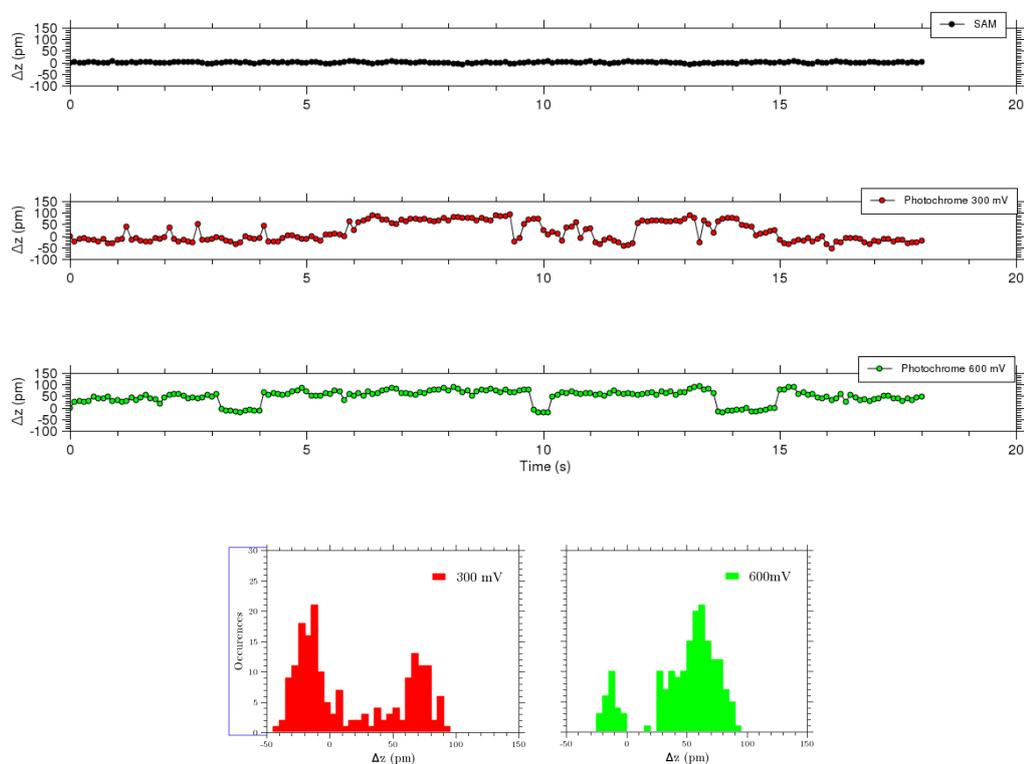


FIGURE 3.4 – Profils expérimentaux montrant l'évolution en fonction du temps de la hauteur apparente d'une molécule unique sous la pointe du STM, ainsi que les histogrammes correspondant pour deux tensions de polarisation : 300 et 600 mV. A titre de référence un profil équivalent a été extrait de la monocouche d'octanethiol entourant la molécule.

- Les points de mesure des deux premières traces sont extraits de manière synchrone de la même image $z(x, t)$ à deux abscisses x différentes. La première trace représente l'évolution temporelle du contraste au dessus du film cristallin d'octanethiols, la deuxième celle du contraste au dessus d'un DD isolé. Le fait que des fluctuations ne soient observées que sur la deuxième trace nous permet d'écarter des fluctuations dues à la pointe du microscope.
- sur les deux traces enregistrées sur la section d'un DD individuel, on observe que le clignotement se produit entre deux états séparés par une différence de hauteur de $80 \pm 15 \text{ pm}$ mise en évidence par la présence de deux pics dans les histogrammes de hauteur.
- la différence de hauteur mesurée ne dépend pas de la tension pointe / échantillon. Celle-ci influence, par contre, les temps d'occupation des états haut et bas. A 300 mV, la molécule passe environ 50 % du temps dans l'état haut, a 600 mV plus de 80 % du temps est passé dans cet état.

3.3 Discussion sur l'origine du clignotement observé

Le fait d'observer un changement de contraste réversible sur la molécule, n'est pas choquant en soi, puisque la molécule a justement été choisie pour cela. Cependant la transition entre les 2 isomères de la molécule nécessite *a priori* une irradiation lumineuse. Or les expériences précédentes ont été réalisées dans l'obscurité.

Les fluctuations observées peuvent avoir une origine autre que le changement d'état du cœur photochromique de la molécule. Par exemple des modifications du couplage de la molécule avec le substrat. De telles fluctuations de contraste ont déjà été reportées dans la littérature, et différents processus physiques sont invoqués. Peuvent-ils expliquer nos observations ?

Le groupe de S. Lindsay [26] a observé des fluctuations du contraste tunnel sur des molécules d'alkyldithiols dissoutes dans un film d'alkylthiols. Ces fluctuations sont attribuées à des modifications de la liaison soufre-or qui entraînent des modifications du couplage au substrat. Elles sont observées comme des variations de contraste lors de l'imagerie STM à courant constant. A noter que ces fluctuations concernent des molécules greffées dans des défauts de la couche (possédant ainsi de nombreux degrés de liberté), et qu'elles sont thermiquement activées. Cette observation met l'accent sur le fait que la qualité des contacts est critique lorsque l'on s'intéresse au transport électronique, tout particulièrement sur une molécule unique pour laquelle ces effets ne sont pas moyennés.

D'autres auteurs ont également montré qu'une modification de la nature chimique du contact peut également avoir une influence [27].

P.S. Weiss, a également reporté une modification réversible du contraste observé sur une molécule polyaromatique insérée dans une matrice d'alkylthiols. Le mécanisme proposé dans ce cas est lié à une modification de la conformation interne de la molécule. Une faible rotation des groupements aromatiques les uns par rapport aux autres suffisant à détruire le couplage entre orbitales π , les auteurs observent une molécule dans un état "haut" lorsque les cycles sont coplanaires, et dans un état "bas" pour les autres configurations.

3.3 Discussion sur l'origine du clignotement observé

Nous ne pouvons pas, non plus, écarter l'hypothèse d'une perturbation électrostatique lors des mesures. Une impureté telle qu'une molécule diffusant à proximité de la molécule que nous étudions, peut suffire à perturber la position de ses niveaux énergétiques et donc à modifier sa conductance. Ce phénomène assez général, parfois appelé "offset charge" est difficilement contrôlable, comme cela a été observé dans des dispositifs à blocage de coulomb (voir par exemple [28]).

L'un des mécanismes ou phénomènes exposés peut-il s'appliquer à nos observations ?

La fluctuation géométrique du contact peut raisonnablement être écartée dans notre cas. Nous prenons effectivement la précaution de n'observer que des molécules enchâssées dans une matrice cristalline d'alkylthiols laissant peu de degrés de libertés. D'autre part, dans une géométrie similaire nous n'observons ces fluctuations que pour le photochrome [25, 29]. Or le mécanisme proposé est indépendant de la structure de la molécule.

L'hypothèse de la perturbation électrostatique ne peut être totalement écartée. Cependant ce type de perturbation devrait plutôt conduire à des instabilités du courant tunnel plutôt qu'à une bistabilité.

La dernière hypothèse du changement de conformation est celle la plus adaptée à notre cas de figure. La molécule étudiée présente effectivement 2 isomères stables à température ambiante, la conversion de l'un à l'autre correspondant à un changement de conformation. Nous attribuons le changement de contraste, ou clignotement à une isomérisation réversible de la molécule.

Nous ne pouvons cependant pas expliquer l'ouverture ou la fermeture d'une liaison carbone-carbone du cycle central par l'absorption d'un photon d'énergie adéquate². Il faut donc supposer qu'un autre mécanisme s'y substitue. Pour notre molécule, les photons absorbés lors de la photoconversion ont des énergies comprises entre 2 et 4 eV. D'autre part, les 2 formes isomériques sont stables à température ambiante, ce qui signifie que la barrière énergétique est grande devant $k_B T$ (k_B étant la constante de Boltzmann) soit 25 meV.

Dans notre dispositif expérimental, nous observons des commutations avec des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde. Elles ne peuvent être expliquées par la photoconversion ou la conversion thermique. Une source possible d'énergie dans le système sont les électrons tunnels qui au cours des expériences décrites possèdent des énergies comprises entre 300 et 600 meV.

L'énergie de ces électrons est-elle suffisante pour assister l'isomérisation de la molécule ? L'énergie requise est *a priori* comprise entre 25 meV et 2 eV.

F. Maurel, du laboratoire ITODYs, a réalisé des calculs *ab-initio* sur le fragment photochromique afin de nous donner un *ordre de grandeur* de la hauteur de la barrière énergétique séparant les 2 isomères. Les résultats, schématisés sur la figure 3.5, indique que la hauteur de barrière (dissymétrique) est de l'ordre de 500 meV.

Un apport d'énergie par un électron pourrait suffire à déclencher la commutation. Le courant tunnel de 2 pA utilisé pour l'imagerie correspond à un flux d'électrons de l'ordre de 10^7 e.s^{-1} . Pour un temps entre commutation de l'ordre de quelques secondes, cela correspond à un rendement de l'ordre de 10^{-7} pour la conversion assistée par électrons, ce qui est

2. Si l'émission lumineuse à partir d'une jonction tunnel a été reportée, les photons ont (sauf exception) une énergie inférieure à eV_t

cohérent pour un processus inélastique.

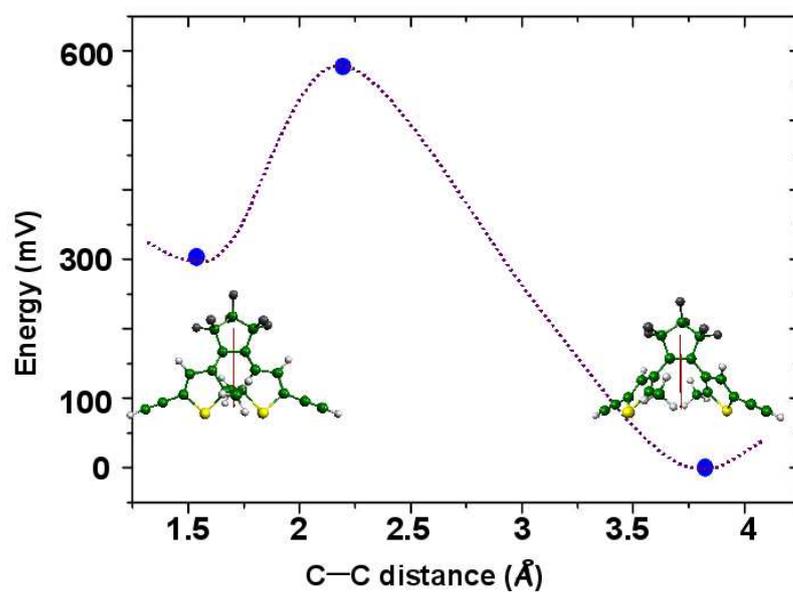


FIGURE 3.5 – Calcul *ab-initio* (F. Maurel, ITODYS) de la hauteur de barrière énergétique de conversion du diaryléthène en fonction de la distance entre atomes de carbones de la liaison σ responsable de l'isomérisation.

Conclusion de la première partie

Au cours de cette étude, nous avons développé une approche expérimentale originale consistant à immobiliser une molécule unique pour l'observer à température ambiante. Nous avons pour cela acquis des compétences techniques autour de l'élaboration et l'imagerie de couches auto-assemblées mixtes.

Cette méthode est très bien adaptée aux nanoobjets stables, la géométrie de double barrière tunnel permettant une étude des propriétés intrinsèques d'une molécule isolée [20]. Les phénomènes de bistabilité et de clignotement entre 2 états observés sur le photochrome isolé, sont bien connus, notamment pour les marqueurs fluorescents sous irradiation (voir par exemple [30]). Il me semble particulièrement important de les étudier à l'échelle individuelle, lorsque cela est possible. Leurs contributions à certains phénomènes, comme le bruit en $1/f$, apparaissant généralement comme un comportement moyen, où les sources individuelles sont indiscernables [31] par d'autres techniques de mesure.

Pour l'étude de tels phénomènes dépendants du temps, la bande passante de notre technique de mesure est limitée à température ambiante par les dérives du microscope. Nous l'avons poussée à ses limites lors de l'étude de la commutation d'un photochrome unique.

Si l'on veut mesurer le transport, et non plus les propriétés électroniques, il faut substituer au couplage faible des barrières tunnels, un couplage fort molécule / électrodes. Les techniques de jonction brisées, semblent alors être l'approche la plus pertinente. Dans ces dispositifs, on mesure la conductance d'une constriction métallique que l'on étire jusqu'à sa rupture. Dans ces fils, le transport est balistique, les valeurs de conductance mesurées sont directement reliées à la section du fil.

La connection d'une molécule à deux nanofils, provenant de la rupture d'une telle constriction métallique permet la mesure de la conductance d'une molécule individuelle [32]. La mesure étant assez rapide (de l'ordre de la seconde pour la mesure sur une jonction), elle est aisément répétable, et un traitement statistique des mesures devient possible.

Ce dispositif a été utilisé avec succès par l'équipe de S. Lindsay [33] pour mesurer la conductance des 2 isomères du photochrome que nous avons étudié.

Cette approche expérimentale nous semble particulièrement prometteuse, aussi avons nous décidé de développer de tels dispositifs. Nos premiers résultats sont décrits dans la deuxième partie du manuscrit.

Bibliographie

- [1] A. ULMAN. *An introduction to ultrathin organic films*. Academic Press, 1990.
- [2] L. H. DUBOIS et R. G. NUZZO. « Synthesis, structure and properties of model organic surfaces ». In : *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992), p. 437–463.
- [3] W. MARTIENSSEN et H. WARLIMONT. *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer, 2005.
- [4] F. SCHREIBER. « Structure and growth of self-assembling monolayers ». In : *Progress in Surface Science* 65 (2000), p. 121–256.
- [5] Atul N. PARIKH et David L. ALLARA. « Quantitative determination of molecular structure in multilayered thin films of biaxial and lower symmetry from photon spectroscopies. I. Reflection infrared vibrational spectroscopy ». In : *J. Chem. Phys.* 96.2 (jan. 1992), p. 927–945.
- [6] Widrig C. A., Alves C. A. et Porter M. D. « Scanning Tunneling Microscopy of ethanethiolate and n-octadecanethiolate monolayers spontaneously adsorbed at gold surfaces ». In : *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), p. 2805.
- [7] D. ANSELMETTI et al. « Domain and molecular superlattice structure of dodecanethiol self assembled on Au(111) ». In : *Europhys. Lett.* 27.5 (1994), p. 365–370.
- [8] G. E. POIRIER et M. J. TARLOV. « The c(4x2) superlattice of n alkanethiols monolayers self assembled on Au(111) ». In : *Langmuir* 10 (1994), p. 2853–2856.
- [9] C. SCHONENBERGER, J. A. M. SONDAG-HUETHORST et L. G. J. FOKKINK J. JORRITSMA. « What are the holes in self assembled monolayers of alkanethiols on gold ? » In : *Langmuir* 10 (1994), p. 611–614.
- [10] K. EDINGER et al. « Formation of self assembled monolayers of n alkanethiols on gold : A STM study on the modification of substrate morphology ». In : *Langmuir* 9 (1993), p. 4–8.
- [11] N. BATTAGLINI. « Matériaux organiques et microscopie à effet tunnel : de la couche monomoléculaire au nano-objet individuel ». Thèse de doct. Université de la Méditerranée, 2004.
- [12] H. Klein W. Blanc R. Pierrisnard C. FAUQUET et Ph. DUMAS. « Self Assembled monolayers of decanethiol on Au(111)/mica ». In : *Eur. Phys. J. B* 14 (2000), p. 371–376.

BIBLIOGRAPHIE

- [13] S. XU et al. « in situ studies of thiol self assembly on gold from solution using afm ». In : *J. Chem. Phys.* 108 (1998), p. 5002–5012.
- [14] T. SAWAGUCHI, Y. SATO et F. MIZUTANI. « In situ STM imaging of individual molecules in two-component self-assembled monolayers of 3-mercaptopropionic acid and 1-decanethiol on Au(111) ». In : *J. El. Chem.* 496 (2001), p. 50–60.
- [15] K. TAMADA et al. « Surface phase behavior of n-alkanethiol SAM on au(111) : an AFM study ». In : *Langmuir* 13 (1997), p. 1558–1566.
- [16] M. T. CYGAN et al. « Insertion, conductivity and structures of conjugated organic oligomers in self assembled alkanethiol monolayers on Au(111) ». In : *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), p. 2721–2732.
- [17] L. A. BUMM et al. « Electron transfer through organic molecules ». In : *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), p. 8122–8127.
- [18] D. J. LAVRICH et al. « Physisorbition and chemisorbition of alkanethiols and alkyl sulfides on Au(111) ». In : *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), p. 3456–3465.
- [19] G. E. POIRIER et E. D. PYLANT. « the self assembly mechanism of alkanethiols on au(111) ». In : *Science* 272 (1996), p. 1145–1148.
- [20] Repp J. et Meyer G. « Scanning tunneling microscopy of adsorbates on insulating films. From the imaging of individual molecular orbitals to the manipulation of the charge state ». In : *Appl. Phys. A* 85 (2006), p. 399–406.
- [21] N. Battaglini H. Klein C. Hortholary C. Coudret F. MAUREL et Ph. DUMAS. « STM observation of a single diarylethene flickering ». In : *Ultramicroscopy* 107.10-11 (2007), p. 958.
- [22] J. A. DELAIRE et K. NAKATANI. « Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials ». In : *Chem. Rev.* 100.5 (mai 2000), p. 1817–1846. ISSN : 0009-2665.
- [23] Irie M. « Diarylethenes for Memories and Switches. » In : *Chem Rev* 100.5 (2000), p. 1685–1716. DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/cr980069d>.
- [24] Matsuda K. Ikeda M. et Irie M. « Photochromism of diarylethene-capped gold nanoparticles ». In : *Chem. Lett.* 33.4 (2004), p. 456–457.
- [25] Klein H. Battaglin N. Bellini B. et Dumas PH. « STM of mixed alkylthiol self assembled monolayers on Au(111) ». In : *Mat. Sci.Eng. C* (2002), p. 279–283.
- [26] G. K. Ramachandran T. J. hopson A. M. RAWLETT L. A. NAGAHARA A. PRIMAK et S. M. LINDSAY. « A bond-fluctuation mechanism for stochastic switching in wired molecules ». In : *Science* 300 (2003), p. 1413.
- [27] L. Patrone S. Palacin J. P. Bourgoin J. Lagoutte T. ZAMBELLI et S. GAUTHIER. « Direct comparison of the electronic coupling efficiency of sulfur and selenium anchoring groups for molecules adsorbed onto gold electrodes ». In : *Chem. Phys.* 281 (2002), p. 352.

- [28] G. J. Dolan D.E. GRUPP, T. ZHANG et N. S. WINGREEN. « Dynamical offset charges in single electron transistors ». In : *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), p. 186805.
- [29] N. Battaglini H. Klein Ph. Dumas C. MOUSTROU et A. SAMAT. « Scanning tunneling microscopy of locally derivatized self-assembled monolayers ». In : *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003), p. 481.
- [30] Cannone F. Chirico G. Bizzarri A. R. et Cannistraro S. « Quenching and Blinking of Fluorescence of a Single Dye Molecule Bound to Gold Nanoparticles ». In : *J. Phys. Chem. B* 110.33 (2006), p. 1649.
- [31] M. B. WEISSMAN. « 1/f noise and other slow, nonexponential kinetics in condensed matter ». In : *Rev. Mod. Phys.* 60.2 (avr. 1988), p. 537–. URL : <http://link.aps.org/abstract/RMP/v60/p537>.
- [32] B. XU et N. J. TAO. « Measurement of single molecule resistance by repeated formation of molecular junctions ». In : *Science* 301 (2003), p. 1221–1223.
- [33] Jin HE et al. « Switching of a photochromic molecule on gold electrodes : single-molecule measurements ». In : *Nanotechnology* 16.6 (2005), p. 695–702. ISSN : 0957-4484.

Deuxième partie

Contact ponctuels

Préambule

Cette seconde partie illustre les résultats que nous avons obtenus sur des constriction métalliques de section atomique au cours de la thèse de Thomas Leoni.

En étirant, dans un STM ou une jonction brisée, une constriction métallique, il est possible de créer un conducteur de quelques rayons atomiques de section, ultimement de section monoatomique. Un tel système est un conducteur balistique vis à vis du transport des électrons. Dans le cas particulier de l'or, un fil de section monoatomique présente une conductance d'approximativement un quantum de conductance, $G_0 = 2e^2/h$ indépendamment de sa longueur. Nous avons développé des dispositifs expérimentaux permettant de mesurer la conductance de tels fils atomiques. Cette expérience de mesure du transport au travers d'un nanoobjet unique est répétée un grand nombre de fois. Nous avons ainsi pu obtenir des données statistiquement significatives sur ce système [1], qui nous permettent de mieux comprendre les mécanismes de formation et de rupture de ces fils qui constituent les conducteurs les plus petits que l'on puisse imaginer.

Quelques résultats illustratifs des fluctuations de conductance de ces objets sont également présentés. Aujourd'hui, nous commençons à utiliser ces dispositifs, pour réaliser la mesure de conductance sur une molécule unique chimisorbée entre les deux nanoélectrodes.

Chapitre 4

Transport balistique dans une nanojonction d'or

4.1 Résistance d'un conducteur balistique

Pour un conducteur de dimensions macroscopiques, la conductance obéit à la loi

$$G = \frac{\sigma \cdot S}{L}$$

où σ est la conductivité du matériau, paramètres indépendant de ses dimensions, S sa section et L sa longueur. Cette loi de transport diffusif nous indique que si la longueur L du conducteur diminue, sa conductance augmente.

Lorsque la longueur du conducteur devient plus petite que le libre parcours moyen des électrons¹, la conductance, ou la résistance prend une valeur qui ne dépend plus de L . Ce comportement indique que le transport n'est alors plus diffusif mais balistique. Cette conductance ou résistance finie trouve son origine dans les contacts.

Les électrodes sont des conducteurs tridimensionnels dans lesquels le courant est véhiculé par un très grand nombre (quasiment infini) de canaux de conduction ou modes transverses, très proches en énergie. Dans le fil de petite dimension, au contraire, le courant n'est véhiculé que par un nombre fini de canaux, un seul dans le cas extrême. L'interface électrodes / conducteurs va alors se comporter comme un filtre "en k ", qui ne va admettre qu'un petit nombre de vecteurs d'ondes (vecteurs d'ondes parallèles à l'axe des x sur la figure 4.1). Les électrons caractérisés par d'autres vecteurs k seront réfléchis par l'interface d'entrée. Ce filtrage est à l'origine de la résistance observée, que l'on nomme habituellement résistance de contact.

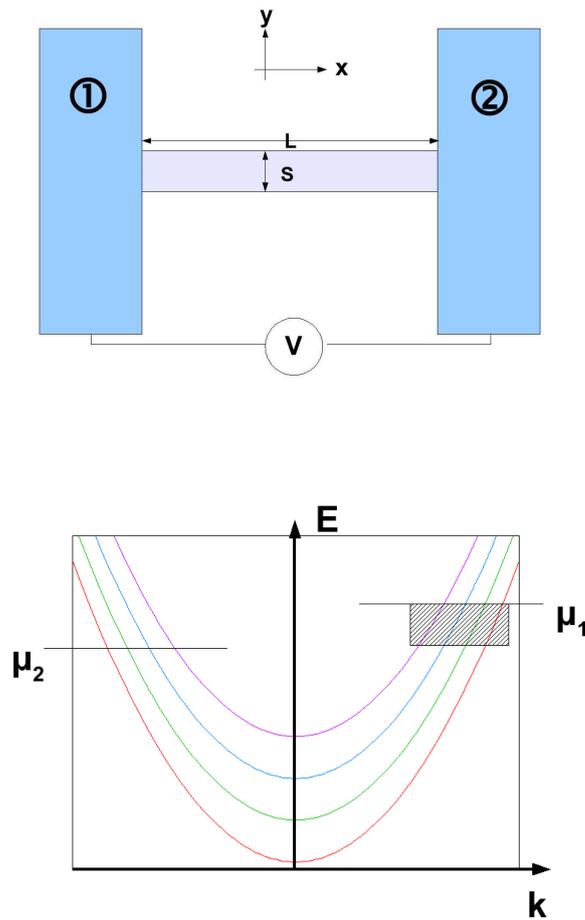


FIGURE 4.1 – Haut : Représentation schématique d'un conducteur de longueur L et de section S connecté à deux électrodes dont les potentiels chimiques sont μ_1 et μ_2 . On suppose qu'un électron peut sortir du conducteur vers une électrode sans réflexion. **Bas :** Relation de dispersion des différents canaux de conduction du conducteur. Dans l'hypothèse d'absence de réflexions aux contacts, le plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons se propageant de l'électrode 1 vers l'électrode 2 (vecteurs k positifs) est μ_1 . La zone grisée représente les états décrivant les électrons participant au transport du courant effectif dans le conducteur.

4.1 Résistance d'un conducteur balistique

4.1.1 Calcul du courant et de la résistance de contact pour un conducteur balistique

Nous allons considérer un conducteur balistique connecté à des électrodes réservoirs de grande taille par rapport à lui, et calculer le courant qui le traverse pour une polarisation $\mu_1 - \mu_2 = eV$. Nous allons pour cela faire l'hypothèse que les électrons sortent du conducteur vers les électrodes sans réflexions. Le système est schématisé sur la figure 4.1. Les états correspondants aux vecteurs \mathbf{k} positifs (vecteurs d'ondes suivant la direction x) dans le conducteur sont occupés par les électrons provenant de l'électrode 1, les états correspondants aux vecteurs \mathbf{k} négatifs par les électrons provenant de l'électrode 2. Comme seuls les électrons se propageant de l'électrode 1 vers l'électrode 2 sont décrits par les états $+\mathbf{k}$, nous allons considérer que le niveau de Fermi pour ces états sera μ_1 , de même le niveau de Fermi pour les états $-\mathbf{k}$ sera μ_2 . Les électrons qui transportent le courant effectif mesuré seront décrits par les états $+\mathbf{k}$ aux énergies $\mu_1 > E > \mu_2$.

Calculons d'abord le courant correspondant à un seul canal de conduction. Ce courant intégré sur la longueur L du conducteur peut s'exprimer

$$LI = \int_{\mu_2}^{\mu_1} n(E) v e dE \quad (4.1)$$

où e est la charge de l'électron, v sa vitesse et $n(E)$ la densité d'états dans le conducteur. La vitesse de l'électron s'exprime

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (4.2)$$

et la densité d'états dans l'espace des \mathbf{k} pour un conducteur à une dimension

$$n(k) = \frac{2}{2\pi} = \frac{L}{\pi} \quad (4.3)$$

sachant que

$$n(k) dk = n(E) dE \quad (4.4)$$

on peut réécrire l'équation 4.1 sous la forme

$$I = \frac{e}{\hbar\pi} \int_{\mu_2}^{\mu_1} dE = \frac{2e^2}{h} V \quad (4.5)$$

avec $\mu_1 - \mu_2 = eV$

Pour un conducteur présentant M modes transverses, si l'on suppose que le nombre de canaux de conduction M est constant dans la gamme d'énergie $\mu_1 > E > \mu_2$, nous pouvons écrire le courant comme

$$I = \frac{2e^2}{h} MV \quad (4.6)$$

d'où une conductance qui s'écrira

$$G = \frac{2e^2}{h} M = G_0 M \quad (4.7)$$

1. Le libre parcours moyen étant défini comme la distance moyenne parcourue par un électron avant de subir un choc diffusif [2]

où G_0 représente le quantum de conductance, ou encore une résistance

$$R = \frac{h}{2e^2M} = \frac{12.9k\Omega}{M} \quad (4.8)$$

Cette conductance ou résistance finie, trouve son origine dans les contacts entre le conducteur et les deux réservoirs. La résistance de contact est inversement proportionnelle au nombre de canaux de conduction et vaut $12.9k\Omega$ pour un conducteur mono-canal. D'une manière plus générale, la conductance sera donnée par la formule de Landauer

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n \quad (4.9)$$

où l'on considère que chacun des n canaux de conduction possède une probabilité de transmission T_n . En considérant une transmission unité, on retrouve l'expression de l'équation (4.7).

La résistance de contact de l'équation 4.8 variera de manière discrète lors d'une mesure sur un système où l'on est capable d'ouvrir séquentiellement les canaux de conduction. Cela a été montré expérimentalement en 1988 dans une hétérostructure GaAs-AlGaAs où un gaz 2D d'électrons (libre parcours moyen des électrons de l'ordre de $10 \mu\text{m}$) était pincé à l'aide de deux électrodes séparées d'environ 250 nm [3]. En faisant varier la tension appliquée à ces électrodes, les auteurs de l'étude avaient la possibilité de modifier la géométrie de la constriction, faisant varier le nombre de modes de conduction disponibles de 1 à 10 environ². Ils mettent clairement en évidence une conduction qui varie en unités de $2e^2/h$ en fonction de la tension appliquée aux électrodes pinçant le canal, en travaillant à basse température (la séparation énergétique entre niveaux dans ce système est en effet de l'ordre du meV).

4.1.2 Cas particulier d'un fil d'or de section atomique

Dans l'expérience précédente, le contact ponctuel a des dimensions mésoscopiques du fait des longueurs d'onde de fermi importantes dans un semi-conducteur. Pour un métal où les longueurs d'ondes de fermi sont de l'ordre de quelques Å, un dispositif du même type aura nécessairement des dimensions de l'ordre des distances inter-atomiques. De telles constriction peuvent-être réalisées à l'aide d'un STM, en venant contacter une pointe et une surface métallique, comme cela a été observé en 1987 par J.K. Gimzewski et R. Möller [4], et en 1993 par J.I. Pascual [5].

Dans une constriction de section atomique, on s'attend à

- un petit nombre de canaux de conduction ouverts (de l'ordre de l'unité³)

2. Dans un tel conducteur 2D les valeurs autorisées pour les vecteurs d'ondes \mathbf{k} correspondant à des modes distincts sont séparés de $2\pi/W$ où W est la largeur du conducteur. A l'énergie de Fermi, les modes qui se propagent doivent remplir la condition $-\mathbf{k}_F < \mathbf{k} < \mathbf{k}_F$, le nombre de modes correspondant est $k_F W / \pi$ soit $2W/\lambda_F$. Dans l'expérience considérée, $\lambda_F = 42 \text{ nm}$

3. en suivant le même raisonnement que précédemment, pour l'or $\lambda_F \simeq 5 \text{ Å}$, donc pour un conducteur de section atomique, le nombre de modes sera de l'ordre de l'unité

4.1 Résistance d'un conducteur balistique

- une forte corrélation entre la “granularité” de la jonction et le nombre de canaux de conceptions ouverts

Les variations de conductance ne seront pas forcément des multiples entiers de G_0 comme dans la démonstration précédente. En effet, dans la constriction, les modes de conduction vont correspondre à des fonctions d'ondes du métal [6]. De ce fait, tant la multiplicité des fonctions d'ondes pouvant participer au transport, que la géométrie du contact vont avoir une grande influence sur les valeurs de conductance mesurées.

La figure 4.2 présente les résultats d'une expérience typique de mesure de conductance d'une nanojonction d'or. Les traces $G(z)$ représentent l'évolution de la conductance en fonction de l'étirement appliqué à la jonction d'or depuis le contact jusqu'à la rupture. On observe sur ces traces, des portions de courbes où la conductance est constante, séparées par des sauts abrupts de conductance. Nous appellerons ces événements des plateaux de conductance. L'histogramme de conductance cumulé sur l'ensemble des expériences réalisées met clairement en évidence que les valeurs de conductance les plus probables sont des multiples entiers de G_0 .

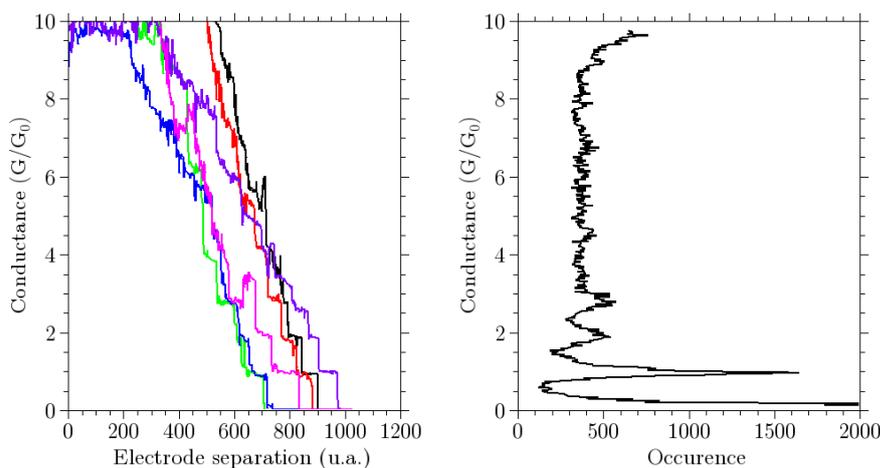


FIGURE 4.2 – Gauche : Mesures $G(z)$ sur une constriction d'or mettant en évidence la quantification de la conductance en multiples entiers de $G_0 = 2e^2/h$. Mesures réalisées en STM-BJ, vitesse de retrait des électrodes $1\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$, polarisation des électrodes 130 mV .

Droite : histogramme des conductances cumulé sur 1000 courbes, mettant plus clairement en évidence la quantification de la conductance.

Pour le cas particulier de l'or, on approche du cas de figure idéal 1 canal = 1 quantum de conductance. La raison avancée [7] est que dans le cas de l'or métal 5d monovalent, c'est essentiellement la bande s qui contribue au transport. Dans un fil d'or de section monoatomique, une seule orbitale est donc responsable du transport.

4.2 Mesure de la conductance d'une nanojonction à l'aide d'un STM

L'expérience est généralement réalisée en indentant une surface d'or avec une pointe en or. On rompt le contact en rétractant la pointe, et l'on mesure simultanément la conductance. L'expérience peut-être réalisée avec un simple relais électromécanique et un oscilloscope [8], voire avec l'aide d'un ordinateur pour répéter l'expérience et en conserver les résultats [9]. La jonction brisée (MCBJ pour Mechanically Controlled Break Junction), est un dispositif très utilisé pour ce type d'expériences. Dans cet appareil les 2 électrodes sont solidaires d'un support souple qui est courbé pour contrôler la rupture en ajustant leur séparation. Dans une MCBJ, la boucle mécanique est 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 de pouvoir stabiliser une structure pendant de longues durées et d'augmenter ainsi le rapport signal sur bruit des mesures. La section 2 de l'article de revue de N. Agraït *et al.* [10], détaille ces différents dispositifs expérimentaux.

Pour obtenir un contrôle du déplacement des électrodes et une mesure simultanée du courant, un STM peut-être détourné de son usage habituel. Plus souple à mettre en œuvre qu'une MCBJ, il présente cependant l'inconvénient d'une moindre stabilité mécanique de part sa conception. Ce type d'appareil est nommé STM-BJ (BJ pour break junction).

Les résultats présentés dans la suite, ont été obtenus avec un STM-BJ. Dans ce dispositif, on réalise un contact électrique entre la pointe du STM (en or) et une couche mince d'or. 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 en mode tunnel à plusieurs μA lorsque la pointe et la surface sont en contact⁴. Ceci impose l'utilisation de gains variables pour la conversion courant/tension⁵. Une alternative est l'utilisation d'un convertisseur à gain logarithmique [11].
2. Il faut pouvoir désactiver la boucle de rétroaction 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.

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

5. Nous utilisons couramment un gain de $10^5\text{V}\cdot\text{A}^{-1}$ pour mesurer le quantum de conductance.

4.3 Nanojonctions d'or comme électrodes pour la mesure de la conductance d'une molécule

Une publication de B. Xu et N.J. Tao (Arizona State University) en 2003, s'est appuyé sur cette technique pour réaliser une très belle expérience : mesurer la conductance d'une molécule unique. Ils ont réalisé des mesures de conductance telles que celles exposées précédemment, mais avec la pointe et la surface immergées dans une solution contenant des molécules. Ces molécules sont bifonctionnalisées à l'aide de terminaisons métallophiles. L'idée est alors la suivante : lorsque l'on étire la jonction d'or jusqu'à sa rupture, on crée un gap entre deux électrodes d'or de section atomique. Des molécules susceptibles de se greffer à ces électrodes diffusent dans la solution, et il est alors possible (même si cela est peu probable) d'observer le greffage d'une ou plusieurs molécules sur les électrodes et de mesurer la conductance associée à cet événement.

La figure 4.3 résume les résultats essentiels de cette expérience :

- comme dans notre propre expérience, les auteurs enregistrent des traces $G(z)$ lors de l'étirement d'une jonction d'or en solution, et mettent en évidence sur un histogramme la quantification des conductances en valeurs entières de G_0 .
- si la même expérience est répétée en présence de molécule adaptées, ici des 4,4' bipyridine⁶, les auteurs observent après rupture de la jonction des plateaux de conductance pour des valeurs de G très inférieures à G_0 , ici $G \simeq 10^{-2} \cdot G_0$. Ici aussi, un histogramme des conductances de plusieurs traces met en évidence une quantification de la conductance pour des multiples de cette valeur.

Les auteurs attribuent la valeur élémentaire à la conductance d'une molécule de 4,4' bipyridine pontant deux électrodes d'or de section atomique.

Les mesures ont été répétées par d'autres équipes, et sur différentes molécules (voir par exemple [13–15]). Des dispersions sont observées dans les valeurs de conductance, mais sont bien inférieures à la dispersion observée avec d'autres types de mesure⁷. Ces expériences sont néanmoins remarquables, et ont été suivies d'une longue série d'autres mesures sur différentes molécules.

Il est cependant étonnant de pouvoir réaliser une mesure de ce type : pourquoi est-on capable de mesurer un plateau de conductance (plus ou moins bien défini) pour une molécule, lorsque l'on est en train d'appliquer une contrainte mécanique (étirement) à la jonction ? La conductance moléculaire est en effet très étroitement liée à la structure électronique de la molécule, et donc à sa conformation⁸. Ceci est probablement dû au fait que *la partie la plus rigide du contact est la molécule et ses contacts avec les électrodes d'or*. La contrainte mécanique correspondant à l'éloignement des électrodes métalliques est relaxée par la déformation des deux électrodes, plutôt que par la déformation de la molécule.

Nous avons reproduits ces expériences avec notre banc de mesure en utilisant un conver-

6. le groupement pyridine est un hétérocycle, sur lequel un doublet d'électron de l'atome d'azote n'est pas délocalisé sur le cycle. Il reste donc disponible pour une liaison, notamment avec un atome métallique. C'est une molécule couramment utilisée comme ligand pour les métaux de transition

7. notamment des mesures sur des films moléculaires, voir [16]

8. voir par exemple [17], pour un exemple de l'influence d'un changement de conformation sur la conductivité d'une molécule

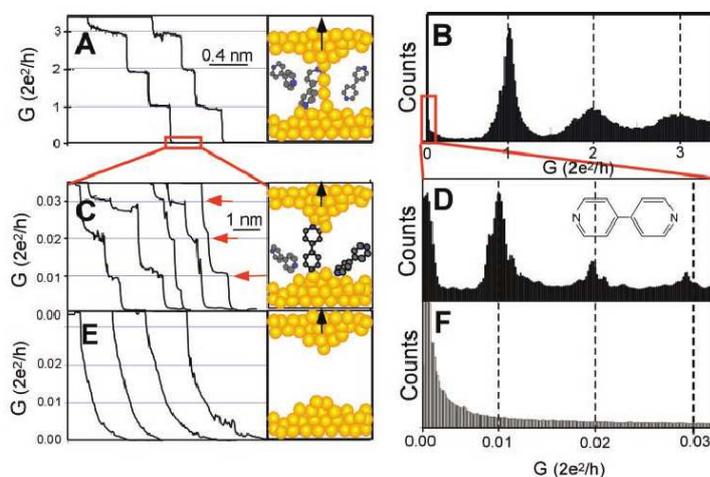


FIGURE 4.3 – Mesures $G(z)$ sur une constriction d'or immergée dans une solution de 4,4' bipyridine. Après la rupture du fil monoatomique d'or, des plateaux de conductance sont observés, ils sont attribués à la conductance au travers d'une molécule pontée au fil d'or brisé. Extrait de [12]. A noter que l'échelle de conductance des figures C,D,E,F est 100 fois plus petite que l'échelle des figures A et B.

tisseur I/V à gain logarithmique. Les résultats sont présentés sur la figure 4.4 qui présente quelques traces $G(z)$ enregistrées dans une solution de bipyridine dans le toluène. Ces traces présentent des plateaux de conductance pour des valeurs de l'ordre de $10^{-3}G_0$, en accord raisonnable avec les résultats cités précédemment, et en très bon accord avec un travail très récent de l'équipe de L Venkataraman [18]. La figure 4.5 représente l'histogramme cumulé sur 256 traces des conductances. En comparaison avec les mesures réalisées avec le solvant seul, on met en évidence les valeurs de conductance mesurées entre 10^{-3} et $10^{-4}G_0$ attribuée à la conductance d'une molécule de bipyridine pontant les deux nanoélectrodes d'or.

Les valeurs discrètes de conductance apparaissent cependant beaucoup moins clairement que sur l'histogramme de la figure 4.3, extraite de la référence [12]. Après lecture des différentes publications de ce groupe, il apparaît que leurs histogrammes ont été construits à partir de données triées *a priori* par l'expérimentateur. Un tel tri subjectif, même si les critères retenus sont parfaitement justifiables, rend délicate une comparaison rigoureuse des résultats.

Suite à ces premières expériences, nous avons souhaité développer des méthodes de tri et d'analyse des données sans critère subjectifs. Cela suppose notamment de développer des automates d'analyse capables d'isoler les plateaux de conductance d'une trace $G(z)$, sans *a priori* sur la valeur de conductance attendue.

Nous avons choisi de développer ces outils à partir de données enregistrées sur des nanojonctions d'or, sans molécule, non seulement pour des raisons de simplicité, mais aussi parce que nous étions convaincus dès le début que la connaissance des contacts d'or était primor-

4.3 Nanojonctions d'or comme électrodes pour la mesure de la conductance d'une molécule

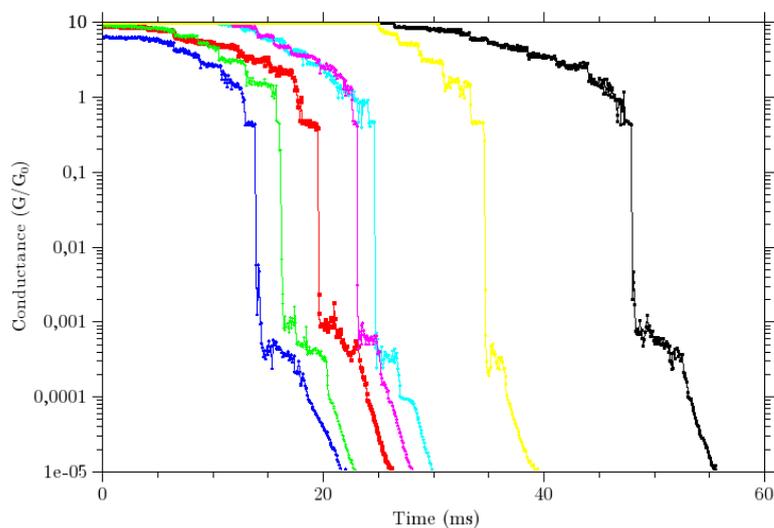


FIGURE 4.4 – Mesures de conductance réalisées dans une solution millimolaire de 4,4' bipyridine dans le toluène. Des plateaux de conductance sont mesurés entre 10^{-4} et $10^{-3} G_0$

diale pour ces études. Ces outils, une fois validés, pourront être utilisés également pour les mesures de conductance de molécules. Ce développement représente une part significative du travail de thèse de Thomas Léoni.

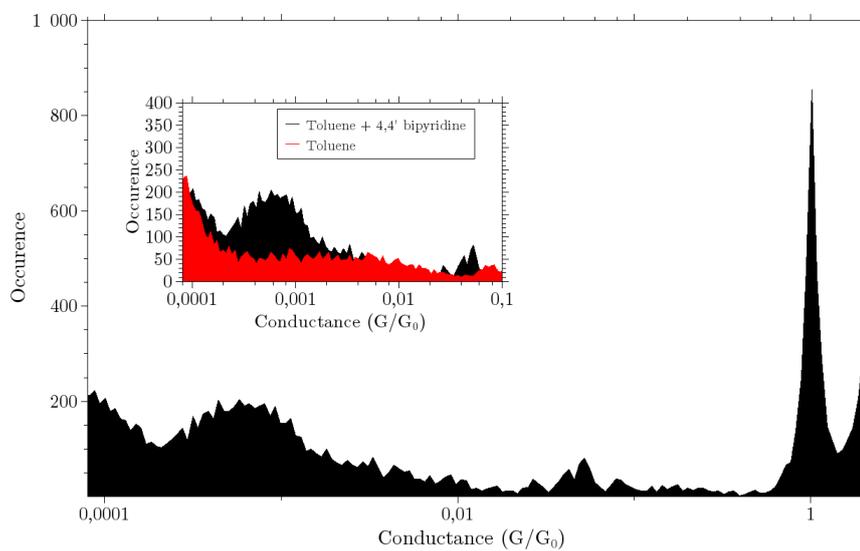


FIGURE 4.5 – Histogrammes de conductance cumulés sur 256 courbes enregistrées dans une solution millimolaire de 4,4' bipyridine dans le toluène. Sur l'histogramme le pic à G_0 correspondant au fil d'or avant rupture est également bien visible. En insert la comparaison dans la zone d'intérêt avec des mesures réalisées sur le solvant seul.

Chapitre 5

Analyse statistique de la conductance

5.1 L'histogramme de conductance masque certaines informations

Comme nous l'avons vu précédemment, l'histogramme des conductances cumulées d'un grand nombre d'expériences, permet de mettre en évidence d'une manière simple la quantification de la conductance. Cette méthode de représentation spectaculaire, est cependant en soi assez réductrice, et masque un certain nombre d'informations.

La largeur à mi-hauteur du pic de conductance centré autour de G_0 , est typiquement égale à 20% de G_0 . Cette valeur n'est pas un élargissement du au bruit¹. Elle ne peut non plus être attribuée aux variations de conductance sur un plateau. En effet, la figure 5.1, montre l'enregistrement d'une trace $G(t)$ (retrait des électrodes stoppé au cours d'une expérience lorsque la conductance a atteint le seuil de G_0 , puis enregistrement du courant en fonction du temps). On constate sur cette figure que les variations de conductance enregistrées sont de l'ordre de quelques % de G_0 , très en dessous de la largeur du pic centré à 1 G_0 de la figure 4.2. La comparaison des largeurs est faite sur la figure 5.2. La largeur des pics de l'histogramme pourrait être due à des variations de la position du plateau de conductance d'une expérience à l'autre à l'autre. Cette information n'est pas accessible par une représentation en histogramme qui moyenne les contributions individuelles.

La représentation sous forme d'histogrammes ne permet pas non plus de répondre à la question suivante : quelle est la longueur moyenne d'un plateau de conductance ? L'amplitude du pic centré autour de G_0 peut indifféremment correspondre à la contribution de N plateaux de conductance de longueur L (ou de durée t) ou de $N/2$ plateaux de longueurs $2L$.

Dans ces deux exemples, une analyse individuelle des traces de conductance peut apporter une réponse. Cette analyse, au vu des volumes de données produits, ne peut-être réalisée "à la main". Il est nécessaire de développer des automates d'analyse qui doivent être capable d'isoler les évènements intéressants dans les expériences : les plateaux de conductance. La programmation d'un automate de ce type a été réalisé par T. Léoni au cours de sa thèse avec le cahier des charges suivant : *pouvoir isoler dans une expérience les plateaux de conduc-*

1. Le bruit de mesure sur le courant est de l'ordre de $10^{-3}G_0$

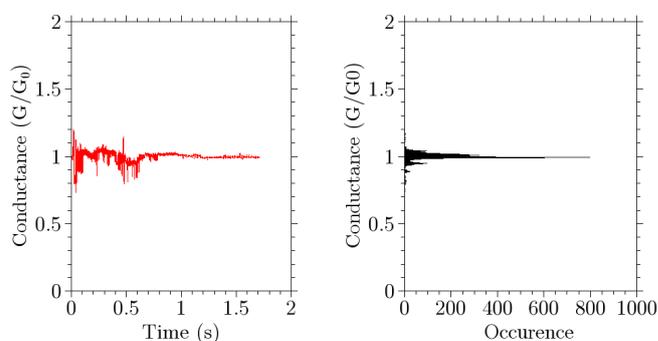


FIGURE 5.1 – *Gauche* : Trace $G(t)$ enregistrée sur une constriction d'or dont on a stoppé l'étiement lorsque la conductance atteint la valeur de G_0 . A noter que la structure est stable plusieurs secondes. Des fluctuations de conductance sont observées autour d'une valeur moyenne de G .

Droite : Histogramme des conductances de la trace précédente. L'écart quadratique moyen à G_0 est d'environ $0.04 G_0$

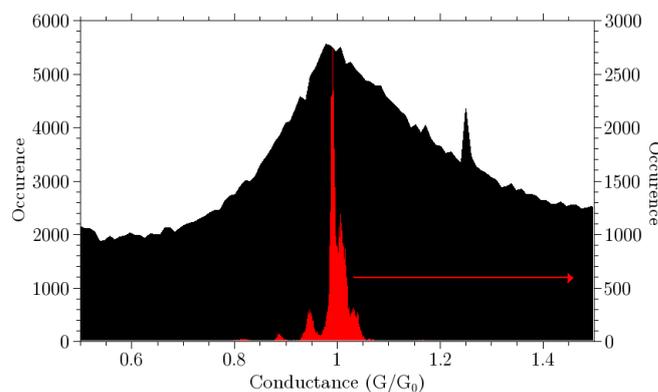


FIGURE 5.2 – Comparaison d'un histogramme de conductance cumulé sur 36600 traces $G(z)$ (512 points par trace) et de l'historgramme d'une trace $G(t)$ (50000 points, fréquence d'acquisition 30 kHz). Autour de G_0 la largeur à mi-hauteur du pic de l'historgramme des $G(z)$ (en noir) est d'environ $0.4 G_0$, comparé à $0.04 G_0$ pour l'historgramme de la trace $G(t)$ (en rouge). Les fluctuations observées sur une trace $G(t)$, seules, ne peuvent expliquer la largeur de l'historgramme global.

5.2 Détection des plateaux de conductances

tance sans a priori sur la valeur de conductance.

5.2 Détection des plateaux de conductances

La solution retenue a été une détection des plateaux suivant un processus qui s'apparente à la manière dont un observateur repère un plateau : par rapport à des variations abruptes de la conductance avant et après le plateau. Sur les traces de conductances de la figure 5.3, des flèches indiquent ces sauts de conductance qui encadrent chacun des plateaux, indépendamment de la conductance moyenne du plateau.

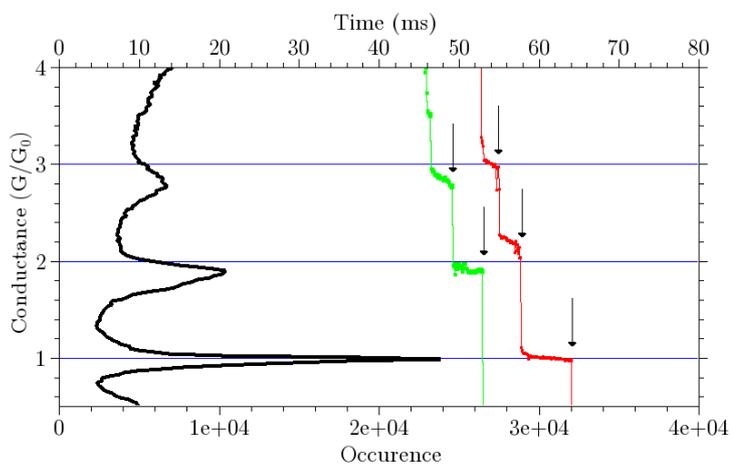


FIGURE 5.3 – Histogramme de conductance cumulé sur 9876 traces $G(z)$, montrant la quantification de la conductance en multiples entiers de G_0 . Deux traces $G(z)$ sont aussi représentées, montrant que chaque plateau est encadré par des variations abruptes de conductance marquées par des flèches. Données enregistrées à la température ambiante, $V_{bias}=70\text{mV}$, vitesse de retrait des électrodes : 100 pm.ms^{-1} . Le pic à G_0 de l'histogramme n'est pas obligatoirement la signature de long plateaux à G_0 , mais peut aussi provenir de nombreux plateaux courts. Cette représentation ne permet pas de faire la distinction entre ces 2 cas de figure.

T. Léoni a validé cette méthode d'analyse qui est détaillée dans son manuscrit de thèse [19]. L'automate nous permet notamment d'isoler les plateaux de conductance présents sur une trace, d'en calculer la longueur (plus exactement sa durée et le déplacement correspondant des électrodes) et la valeur moyenne de conductance.

Un résultat qui peut-être produit très rapidement est l'histogramme des valeurs moyenne de conductance² des plateaux détectés, représenté sur la figure 5.4 pour les données de la figure 5.3.

2. Une conductance moyenne est calculée pour chaque plateau détecté

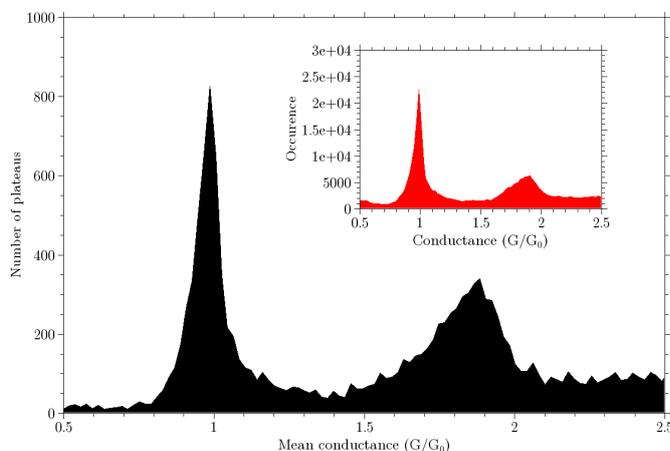


FIGURE 5.4 – Histogramme des conductances moyennes des plateaux identifiés par l’automate d’analyse sur un ensemble de 9876 expériences. En insert l’histogramme des conductances de l’ensemble des données utilisées pour l’analyse. Les 2 histogrammes ont la même allure, ce qui indique que les plateaux à G_0 ne sont pas plus longs qu’à (par exemple) $1.1 G_0$, ils sont simplement observés plus fréquemment.

Dans un tel 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 $1 G_0$ ne sont pas statistiquement les plus long ; ils sont simplement observés plus fréquemment. Ces plateaux autour de G_0 ne sont cependant pas observés systématiquement. sur la figure 5.3, on observe qu’une des traces $G(z)$ présente un plateau autour de $2 G_0$, mais pas autour de G_0 . Ainsi au cours d’une expérience, l’observation d’un plateau autour de G_0 est très probable, mais pas systématique. Nous allons donc maintenant utiliser nos outils pour analyser l’occurrence des différents plateaux de conductance ainsi que leurs longueurs.

5.3 Analyse statistique de l’occurrence et de la longueur des plateaux de conductance

Nous avons utilisé ces outils pour répondre aux questions suivantes :

1. Quelle est la probabilité d’observer un plateau autour d’une valeur de conductance ?
2. Quelle est la longueur ou durée moyenne d’un plateau à température ambiante

Pour cela, nous avons travaillé sur un ensemble de données de plus de 10^5 traces $G(z)$ enregistrées à température ambiante. Cet ensemble a été sectionné en plusieurs sous ensembles

5.3 Analyse statistique de l'occurrence et de la longueur des plateaux de conductance

de $N_{courbes}$.

Pour chacun de ses sous-ensembles nous avons calculé les probabilités P_1 et P_2 d'observer un plateau dont la conductance est autour de, respectivement G_0 et $2G_0$ ³. Nous avons également calculé la probabilité $P_{1\&2}$ d'observer un plateau à G_0 et à $2G_0$ au cours de la même expérience. Comme explicité dans la publication relative à ces résultats [1], nous ne nous sommes pas attardé sur les valeurs absolues de ces probabilités comme l'ont fait certains auteurs [20], car elles ne nous semblent pas pertinentes en elles-mêmes.

Par contre, la représentation $P_1.P_2 = f(P_{1\&2})$ de la figure 5.5 montre une dépendance linéaire entre ces deux quantités. Plus encore, la pente de la droite superposée aux données vaut 1. Cela démontre de manière robuste, que

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

ce qui signifie que l'observation d'un plateau à G_0 et à $2G_0$ sont *deux évènements statistiquement indépendants*⁴.

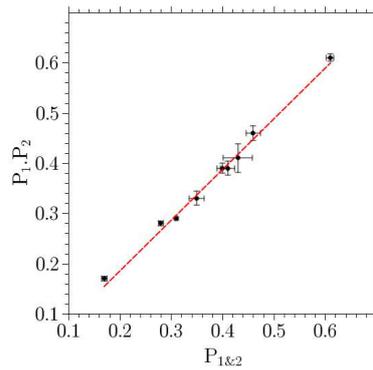


FIGURE 5.5 – Représentation de $P_1.P_2$ en fonction de $P_{1\&2}$. P_1 et P_2 sont les probabilités d'observer un plateau de conductance autour de G_0 et $2G_0$ respectivement lors d'une expérience. $P_{1\&2}$ est la probabilité d'observer un plateau à 2 et 1 G_0 au cours de la même expérience. $P_{1\&2}$ est corrélée linéairement au produit $P_1.P_2$. La pente de la droite en accord avec les données vaut 1. Cela indique que les évènements correspondants aux deux probabilités sont statistiquement indépendants.

A notre connaissance, ce fait n'a pas été mis en évidence précédemment. Il va à l'encontre du mécanisme de rupture de la jonction qui est souvent présenté (voir par exemple [21]) comme la rupture séquentielle des canaux de conduction lorsque la jonction s'affine jusqu'à la rupture. Pour ce mécanisme, on attendrait une corrélation entre P_1 et P_2 , qui n'est pas observée dans nos analyses.

3. la valeur est encadrée à $\pm 15\%$

4. Lorsque l'on rétracte la pointe pour rompre le contact, la probabilité d'observer un plateau à G_0 est indépendante du fait que l'on ait observé ou non un plateau à $2G_0$

La construction des histogrammes des longueurs des plateaux 1 et 2 G_0 renforce cette analyse. La longueur de ces plateaux est, d'une manière ou d'une autre, reliée à la stabilité du fil atomique, et peut donner des informations sur les processus qui interviennent lors de la rupture de la jonction.

La figure 5.6(a) présente l'histogramme des longueurs des plateaux autour de G_0 . L'ajustement de ces données peut-être fait avec une exponentielle décroissante. Le même ajustement peut-être réalisé pour les longueurs des plateaux autour de $2 G_0$, représentés avec les longueurs autour de G_0 sur la figure 5.6(b). On y voit clairement que les deux histogrammes suivent la même décroissance exponentielle. D'autres études ont reporté une décroissance de la probabilité en fonction de la longueur [22–24].

Un modèle mathématique simple permet de décrire ce comportement et de fournir des paramètres permettant de comparer les histogrammes de longueur, même s'il ne vise pas à décrire la physique du processus.

Si l'on appelle p la probabilité de casser le fil pendant l'intervalle de temps dt , l'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire est que p n'est proportionnel qu'à dt (processus markovien). Nous pouvons donc écrire que

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

Si $P(t)$ est la probabilité d'observer un fil durant un intervalle de temps t , alors si le fil n'est pas brisé à l'instant $t + dt$, cela signifie que le fil existait à l'instant t et ne s'est pas brisé durant l'intervalle dt , d'où

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

on en déduit facilement, si l'on fixe l'origine des temps t au moment où le fil a été créé, que

$$P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

ce qui est observé sur les histogrammes de longueur de la figure 5.6.

A partir de ces données statistiques, on peut expliquer qualitativement ce qui est observé. Nous venons de voir que la durée de vie des plateaux montre la même loi de décroissance autour de 1 et 2 G_0 . L'explication triviale pourrait être que le facteur limitant la durée de vie est une perturbation aléatoire extérieure fournissant suffisamment d'énergie au système pour casser une liaison et fermer un canal de conduction. Une telle perturbation conduirait il est vrai à des histogrammes de ce type.

Cependant, nous avons vérifié qu'en doublant la vitesse d'élongation, on divise par deux la constante de temps de l'exponentielle. Cela permet de s'assurer que les longueurs mesurées sont indépendantes de la vitesse dans cette gamme. Nous pouvons également éliminer l'hypothèse d'une perturbation extérieure indépendante de la vitesse d'élongation.

Une publication récente [24], réalisée à l'aide d'une MCBJ a exploré la durée de vie de fils d'or pour une large gamme de vitesse de retrait des électrodes. Les auteurs mettent en évidence deux comportements :

- à faible vitesse (moins d'un nm.s^{-1} approximativement), la rupture de la jonction est due essentiellement à l'agitation thermique

5.3 Analyse statistique de l'occurrence et de la longueur des plateaux de conductance

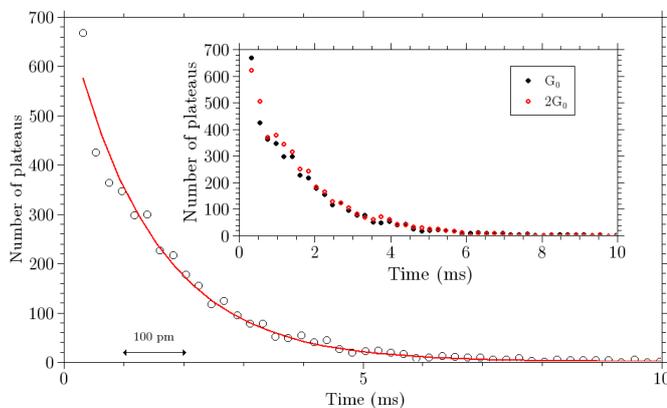


FIGURE 5.6 – Histogrammes des longueurs de plateau autour de G_0 : la probabilité suit une loi de décroissance exponentielle. En insert : comparaison des histogrammes de longueurs autour de G_0 et $2G_0$, la constante de décroissance exponentielle est équivalente dans les 2 cas.

— à haute vitesse, la rupture est due essentiellement à la contrainte appliquée⁵

Du fait de la moindre stabilité mécanique intrinsèque à tout STM, notre étude se limite au régime “haute vitesse” où la contrainte mécanique est la principale raison de la rupture. Dans ce régime, la longueur des plateaux ne dépend pas de la vitesse, ce que nous observons. La durée de vie moyenne de nos fils (de l’ordre de 2 ms) est également en bon accord avec les données de cette étude.

Dans la gamme de vitesses d’élongations auxquelles nous avons accès (quelques dizaines de $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$), le fil casse lorsque la force nécessaire pour extraire un atome d’une des électrodes dépasse la limite élastique du fil [24]. Cette force est de l’ordre de 1.5nN [25]. On peut considérer que le fil casse lorsque les contacts, qui évoluent aussi avec la traction exercée, sont devenus suffisamment rigides. Pour guider la réflexion, nous⁶ avons utilisé des calculs de dynamique moléculaire par la méthode des liaisons fortes pour déterminer des structures atomiques possibles des contacts ayant une conductance de $2G_0$ au cours de l’étirement d’une jonction. La figure 5.7 montre deux configurations possibles, similaires à celles reportées dans d’autres études numériques (voir par exemple [26]). Dans l’ensemble des résultats, on observe une grande variabilité de la structure du fil et des contacts.

Cette grande variété de structures, notamment pour les contacts présentant une conductance de $2G_0$, laisserait supposer des mécanismes de rupture distincts pour des contacts à 1 et $2G_0$. Expérimentalement [25], cependant, des forces de rupture similaires ont été mesu-

5. La durée de vie moyenne d’une liaison en présence d’agitation thermique peut s’écrire $t = t_0 \exp(E_b/k_B T)$, où E_b est la barrière énergétique à franchir pour rompre la liaison. Une contrainte mécanique appliquée à la liaison a pour conséquence de diminuer E_b . Le régime “haute vitesse” correspond au cas où E_b est pratiquement nulle.

6. Travail de R. Zoubkoff et A. Saúl au CiNaM. Les simulations ont été réalisées avec un hamiltonien en liaisons fortes donnant accès à l’énergie totale (incluant l’énergie électronique et les effets répulsifs).

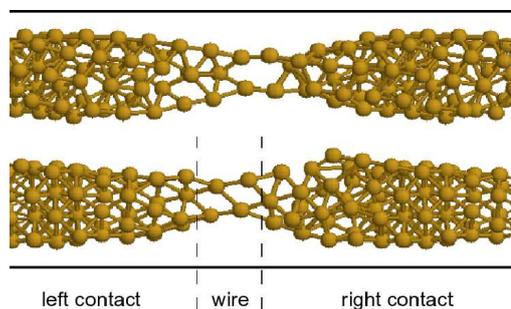


FIGURE 5.7 – Deux configurations atomiques possibles d’un contact dont la conductance vaut $2 G_0$. Une liaison est tracée à titre indicatif entre atomes d’or dès que $d < 3\text{Å}$.

rées pour ces deux cas de figure. La rupture d’un contact à $2 G_0$ semble donc être régie par la même physique que la rupture d’un fil monoatomique.

Si l’on observe la structure des contacts à $2 G_0$ de la figure 5.7, on peut assimiler le contact à 2 canaux en parallèle. La structure est cependant asymétrique. On peut donc envisager que l’un des canaux rompe avant l’autre, avec une durée de vie équivalente à celle d’un seul canal monoatomique. Ce peut être une explication de la similarité des forces de rupture et des durées de vie pour les deux configurations.

Cependant, dans ce cas, on attendrait une corrélation entre les probabilités d’observer un plateau à 2 et $1 G_0$ ⁷. Nos analyses statistiques indiquent le contraire. On ne peut cependant exclure, qu’après la rupture d’un des canaux du contact à $2 G_0$, le plateau à $1 G_0$ ait une durée de vie trop courte pour pouvoir être observée. Ce serait par exemple le cas si, au moment de la première rupture, les électrodes avaient déjà atteint une structure suffisamment rigide.

La rupture d’un canal à $2 G_0$ libère une quantité d’énergie estimée à 0.15 eV ⁸. Cette libération d’énergie peut-être suffisante pour une redistribution rapide des atomes dans la jonction. Cela permettrait d’expliquer qu’après la rupture d’un contact à $2 G_0$ le système puisse évoluer indifféremment vers un contact à $1 G_0$ ou vers le régime tunnel.

A première vue, l’indépendance statistique de l’observation au cours d’une expériences de plateaux à 1 et $2 G_0$ peut sembler surprenante en imaginant un processus séquentiel de rupture du fil. Cependant la robustesse de ce résultat, nous a obligé à reconsidérer le processus de rupture, et à prendre en compte le rôle de l’énergie élastique libérée lors de la rupture du contact à $2 G_0$.

Nous souhaitons par la suite utiliser ces contacts pour mesurer la conductance d’une molécule. Pour toutes les mesures spectroscopiques, un temps d’observation long est requis. Nous venons de voir qu’un fil atomique d’or se rompt lors de l’allongement sous l’effet de la contrainte. Si nous souhaitons augmenter le temps d’observation, il faut diminuer la vitesse de tirage. Pour des vitesses de l’ordre du $\text{pm}\cdot\text{s}^{-1}$, le régime de rupture spontanée de

7. S’il y a eu un plateau à $2 G_0$, il devrait y en avoir un à G_0

8. Estimation avec une force de l’ordre de 1.5 nN pour une élongation de liaison Au-Au de 25 pm [25, 26]. Cette élongation correspond à 10 % de la longueur d’une liaison Au - Au, au delà de cette élongation la liaison est rompue. L’énergie est calculée comme le produit entre la force de rupture et l’élongation

5.3 Analyse statistique de l'occurrence et de la longueur des plateaux de conductance

liaison est atteint. Dans ce régime, la durée de vie d'une jonction peut dépasser la dizaine de minutes. De telles vitesses de tirage ne sont pas accessibles avec un STM à température ambiante, et nécessitent l'utilisation d'une MCBJ.

Une approche alternative ou complémentaire à l'utilisation de faibles vitesses de tirage est l'abaissement de la température du système, afin que l'agitation thermique devienne notablement plus faible que l'énergie de barrière correspondant à la rupture d'une liaison.

Chapitre 6

Mise en évidence de bistabilités à 100K

Ce dernier chapitre est une discussion qualitative de certains phénomènes observés lors d'expériences sur des nanojonctions d'or à la température de 100K.

6.1 Traces $G(t)$ à 100K

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent il est possible au cours de nos expériences de stopper le mouvement des électrodes dès que la conductance atteint une valeur seuil. La conductance de la jonction est ensuite mesurée en fonction du temps jusqu'à la rupture (figure 5.1). Nous avons répété cette expérience dans un STM sous vide où l'échantillon était maintenu à la température de 100K. A 100K, la durée de vie d'une telle jonction dépasse fréquemment la dizaine de secondes.

Les traces $G(t)$ enregistrées présentent souvent une valeur stable de la conductance, comme à température ambiante. Mais dans certains cas, on enregistre des traces comme celle de la figure 6.1. Elle fait apparaître clairement une bistabilité entre deux valeurs de conductance. Ce qui laisse supposer que la structure de la jonction oscille entre deux structures métastables. Ces oscillations sont apparemment un phénomène thermiquement activé, car nous n'avons observé que rarement ce comportement à température ambiante¹.

De telles bistabilités peuvent être attribuées à la diffusion réversible d'un atome dans l'environnement du fil atomique, cet atome venant ouvrir ou fermer (totalement ou partiellement) un canal de conduction. Des bistabilités similaires ont déjà été observées pour des contacts atomiques d'or [27] ou de Niobium [28] à plus basse température (4K).

La figure 6.1 montre des fluctuations de conductance qui sont de l'ordre G_0 avec une fréquence de l'ordre de 10 Hz. L'observation de l'histogramme des conductances montre aussi des fluctuations bistables de plus petite amplitude ($\Delta G/G \simeq 0.05$).

La statistique des temps passés dans l'état haut de la trace de la figure 6.1 semble suivre une exponentielle décroissante (processus poissonnien). Traditionnellement, les fluctuations

1. pour un mécanisme thermiquement activé, le temps de vie moyen $\langle \tau \rangle = \tau_0 \exp(E_b/k_bT)$, où E_b est la barrière d'énergie à franchir pour passer d'une configuration à l'autre

6.1 Traces $G(t)$ à 100K

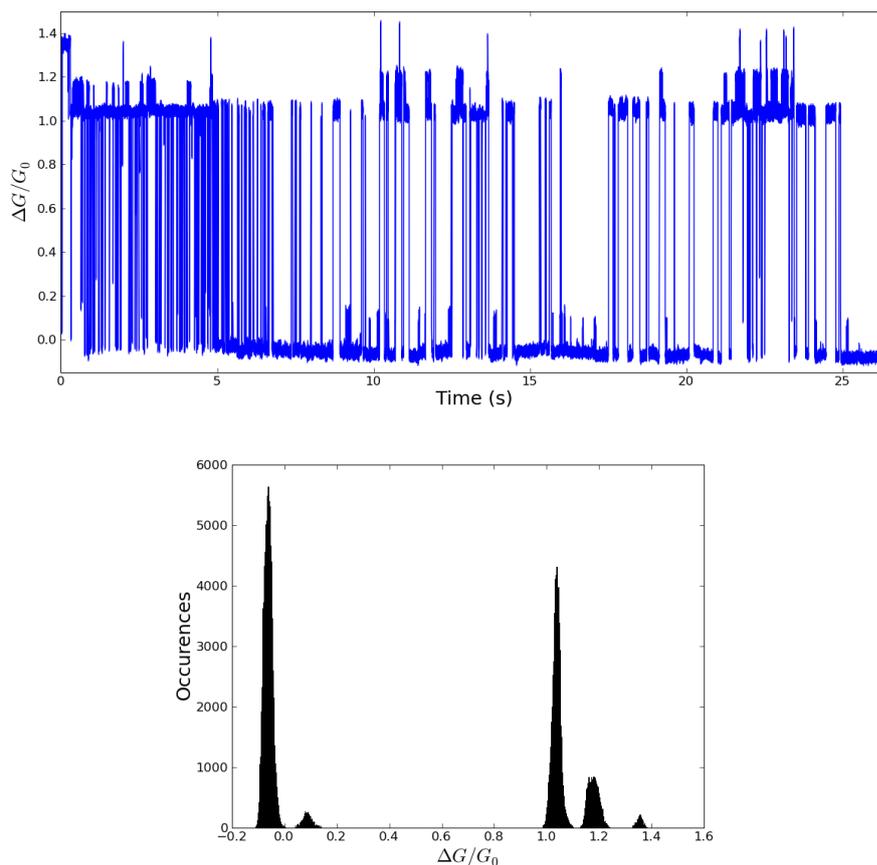


FIGURE 6.1 – Haut : Evolution temporelle de la conductance d'un fil atomique d'or à 100K. Le mouvement des électrodes a été stoppé lorsque la conductance a atteint un seuil de $2.5G_0$. La conductance est ensuite enregistrée en fonction du temps avec une fréquence d'échantillonnage de 10 kHz. La conductance fluctue entre deux niveaux séparés de G_0 avec une fréquence d'environ 10 Hz.
Bas : Histogramme des conductances. La conductance fluctue entre 2 valeurs moyennes de conductance, 1.7 et 2.8 G_0 . On observe également des fluctuations de plus petites amplitudes, de l'ordre de 0.05 G_0 .

d'un système à 2 niveaux de ce type, suivent une statistique Poissonnienne. Toutefois, contrairement à l'analyse de la section 5.3, la statistique est insuffisante (195 sauts sur la trace présentée) pour prouver d'une manière convaincante la nature Poissonnienne du processus.

Sur les quelques traces enregistrées, nous avons pu observer ces fluctuations. Bien que d'amplitudes variables ($1G_0$ dans certains cas, $0.1G_0$ dans d'autres), toutes présentent une fréquence typique de transition de l'ordre de $10Hz$.

On peut considérer que ces transitions sont dues à la diffusion réversible (ou bistable) d'un atome entre deux positions métastables dans la jonction. Dans ce cas, en utilisant un modèle simple de système à deux niveaux, on peut exprimer la fréquence de saut entre les deux états sous la forme

$$v_s = v_0 \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right)$$

où E_b représente la barrière énergétique à franchir pour transiter d'une position à l'autre, k_B est la constante de Boltzmann et T la température. En prenant pour préfacteur v_0 une valeur de l'ordre de 10^{12} Hz (fréquence des phonons pour l'or), sachant que la température de l'échantillon au cours de l'expérience est de 100K, on peut estimer une valeur du terme exponentiel de l'ordre de 25. Cela donne une valeur indicative de la hauteur de barrière $E_b \simeq 0.2eV$ ².

A la température de l'hélium liquide, l'ordre de grandeur de la fréquence de saut correspondant à cette barrière serait $v_s \simeq 10^{-260}Hz$, et cette bistabilité ne serait pas observée. D'après ces estimations, on comprend également que nous n'observons pas ce type de bistabilités à température ambiante dans nos conditions expérimentales. En effet pour $T = 300K$ $v_s \simeq 200MHz$, ce qui est très au-delà de notre bande fréquence d'échantillonnage actuelle³.

Des bistabilités de conductance ont également été observées à 4K [30]. H. van den Brom *et al* [27] les associent naturellement aussi à des phénomènes thermiquement activés, mais avec des énergies de barrière beaucoup plus faibles (de l'ordre de $10meV$).

Notons que pour ce type de phénomènes, la température est de fait un filtre en énergie : une trop basse température "tue" les processus dont l'énergie de barrière est nettement supérieure à l'agitation thermique, mais en révèle d'autres. Sur le système modèle que nous étudions, l'utilisation d'un microscope à température variable bien thermalisé et d'une bonne dose de patience, ouvre la voie pour une spectroscopie des énergies de barrière de ces transitions bistables.

6.2 Transitions continues $(n + 1) \rightarrow n G_0$ à 100K

Par opposition aux variations abruptes de conductance généralement observées à température ambiante, à 100K nous observons parfois des transitions continues $(n + 1).G_0 \rightarrow n.G_0$ telles que celles de la figure 6.2⁴.

2. Cette valeur est en bon accord des calculs d'énergie de barrière pour la "diffusion" d'un atome d'or au travers d'une barrière de Schwoebel [29], entre 0.15 et 0.2 eV.

3. de l'ordre de $30kHz$

4. Ce type de transition, encore plus rares à l'ambiante, n'est pas pris correctement en compte dans les études statistiques du chapitre 5. La trace C de la figure 6.2 serait comptabilisée par exemple comme un unique plateau

6.2 Transitions continues $(n + 1) \rightarrow n G_0$ à 100K

Nous allons montrer que ces transitions continues peuvent résulter d'une fluctuation entre deux états métastables caractérisés par les conductances $(n + 1) \cdot G_0$ et $n \cdot G_0$ à une fréquence supérieure à notre fréquence d'échantillonnage, et donc intégrée. Il est ainsi normal de mesurer des valeurs de conductance intermédiaires à deux valeurs entières de G_0 . La transition observée correspondant alors simplement à l'évolution du temps moyen passé dans chacun des états au cours de l'étirement de la jonction.

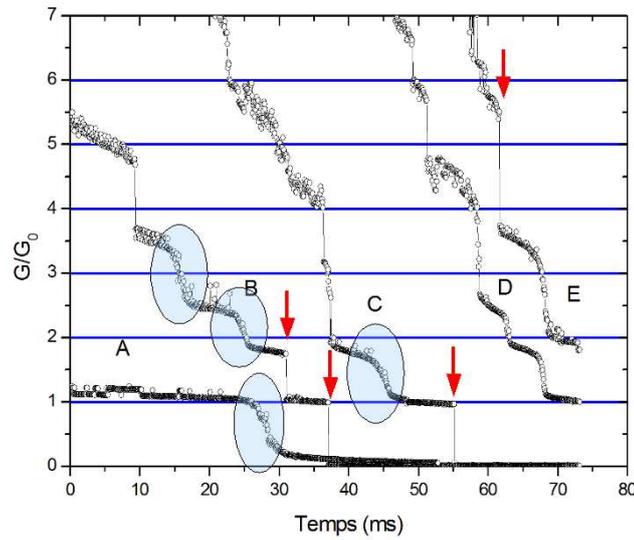


FIGURE 6.2 – Traces $G(z)$ enregistrées à 100K présentant une transition continue entre 2 valeurs limites de conductance multiples de G_0 . Par opposition aux transitions abruptes (repérées par des flèches), ces transitions continues (certaines repérées par des ellipsoïdes) peuvent provenir de transitions rapides entre deux valeurs de conductance, intégrées par l'électronique d'acquisition.

Considérons un système à deux états, l'un correspondant à une conductance G_1 , l'autre correspondant à une conductance G_2 . L'état le plus probable étant l'état de conductance G_2 au début de la transition, et l'état de conductance G_1 à la fin de la transition, avec $G_2 > G_1$.

La fluctuation entre ces deux états peut se concevoir par le déplacement réversible d'un ou plusieurs atomes entre deux positions métastables dans la jonction. A chacune de ces positions correspond un minimum d'énergie potentielle du système, E_2 et E_1 respectivement. Pour transiter d'un état vers l'autre, il faut franchir une barrière de potentiel de hauteur E_b . Les temps de séjour dans les états 1 et 2 s'écrivent :

$$\langle \tau_i \rangle = \tau_0 \exp\left(\frac{E_b - E_i}{k_B T}\right)$$

de conductance moyenne $1.5 G_0$

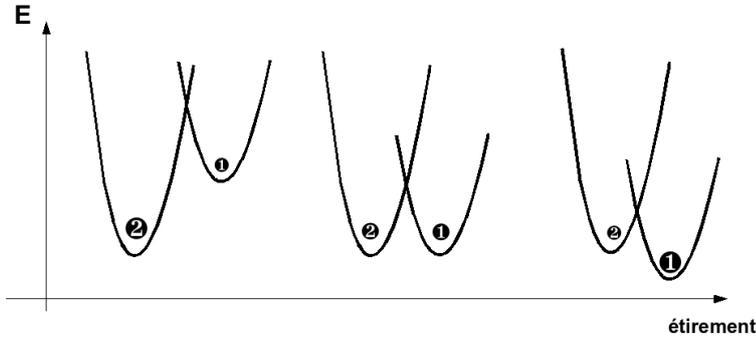


FIGURE 6.3 – Variations relatives des minimums d'énergie correspondant à deux états métastables en fonction de l'allongement appliqué à la jonction ; l'un de conductance G_1 , l'autre de conductance G_2 . L'hypothèse faite dans le texte, est que l'écart énergétique entre les deux états varie en $k \cdot z^2$, où z représente l'allongement de la jonction.

où E_b représente la barrière énergétique à franchir pour passer d'un état à l'autre. Les probabilités d'être dans les états 1 et 2 caractérisés par les conductances G_1 et G_2 s'expriment

$$P_{G_1} = \frac{\langle \tau_1 \rangle}{\langle \tau_1 \rangle + \langle \tau_2 \rangle}, P_{G_2} = \frac{\langle \tau_2 \rangle}{\langle \tau_1 \rangle + \langle \tau_2 \rangle}$$

avec $P_{G_1} + P_{G_2} = 1$.

Finalement, le rapport des temps passés dans les états 1 et 2 vaut

$$\frac{\langle \tau_1 \rangle}{\langle \tau_2 \rangle} \approx \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

Si l'on considère une transition entre l'état 2, associé à la conduction G_2 , et l'état 1 associé à la conduction G_1 , on peut estimer qu'en fonction de l'allongement les probabilités P_{G_1} et P_{G_2} varient. Pour une valeur de z fixée, la conductance G s'exprime

$$G = P_{G_1} \cdot G_1 + P_{G_2} \cdot G_2 = G_2 - P_{G_1} \cdot \Delta G$$

avec $\Delta G = G_2 - G_1$.

Nous pouvons exprimer P_{G_1} comme

$$P_{G_1} = \frac{\langle \tau_1 \rangle}{\langle \tau_1 \rangle + \langle \tau_2 \rangle} = \frac{1}{1 + \frac{\langle \tau_2 \rangle}{\langle \tau_1 \rangle}} = \frac{1}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right)}$$

Pour décrire l'évolution de P_{G_1} , et donc la transition observée, il s'agit de décrire correctement l'évolution du terme $\Delta E = E_1 - E_2$ en fonction de l'allongement appliqué à la

6.2 Transitions continues $(n+1) \rightarrow n$ G_0 à 100K

jonction. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire est une hypothèse harmonique, c.a.d. considérer la jonction comme un ressort. Nous pouvons alors écrire

$$\Delta E(z) = E_1(z) - E_2(z) = \Delta E_0 - \frac{1}{2}k_{eff}.z^2$$

où z représente l'allongement de la jonction. Le terme constant dans cette expression correspond à l'écart énergétique entre les 2 états au moment où la transition débute. Ce terme est positif, car au début de la transition l'état le plus probable est l'état caractérisé par la conductance G_2 et l'énergie E_2 . Le terme $k_{eff} \simeq k_2 - k_1$, où k_2 représente la raideur de la jonction lorsque la conductance vaut G_2 , et k_1 la raideur de la jonction dont la conductance vaut G_1 . On aboutit ainsi à l'équation suivante si l'on suppose que l'allongement z est proportionnel au temps, et que le terme pré exponentiel $A = 1$:⁵

$$G(z) = G_2 - P_1(z).\Delta G = G_2 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta E_0 - \frac{1}{2}.k_{eff}.z^2}{k_B T}\right)}.\Delta G$$

Comme décrit sur la figure 6.3, au cours de l'allongement de la jonction, l'augmentation d'énergie élastique va provoquer une inversion des positions en énergies des niveaux 1 et 2 comme décrit par le terme $\Delta E_0 - k_{eff}.z^2$.

Une équation analytique de ce type permet de modéliser *qualitativement* une transition continue mesurée à 100K (figure 6.4). L'ajustement entre les données et le modèle est ici fait avec les paramètres $\Delta E = 0.1$ eV, $T = 277$ K, $k_{eff} = 1,3.10^{-2}$ N.m⁻¹. Il me semble illusoire de discuter plus avant ces valeurs numériques à partir d'un nombre limité d'expériences, sachant notamment que l'on ne peut estimer précisément l'élongation appliquée au contact lui-même, autrement que par le biais de simulations (voir la discussion de la référence [31]). La valeur de ΔE_0 obtenue n'est cependant pas aberrante, ainsi que la valeur de k_{eff} . On peut en effet encadrer la raideur k_2 par : $k_1 \leq k_2 \leq 2.k_1$. La situation $k_2 = 2.k_1$ correspondant à deux chaînes atomiques équivalentes en parallèle. Comme nous l'avons discuté dans la section 5.3, nos contacts sont *a priori* assymétriques, ce qui signifie qu'une liaison est toujours plus tendue que ses voisines et va donc rompre la première. On s'attend donc à ce que k_2 soit proche de k_1 . Si l'on utilise comme raideur du contact, la valeur mesurée à 4K par G. Rubio-Bollinger ($k \simeq 1$ N.m⁻¹), on attend une valeur de $k_{eff} \ll 1$.

Pousser cette analyse quantitative au delà ne serait pas raisonnable. En effet, des phénomènes inélastiques conduisent à l'échauffement local de la nanojonction. Or, la température est un paramètre essentiel de l'ajustement. Une étude systématique est toutefois parfaitement envisageable. Elle nécessite non seulement la mesure de la conductance et de la force, mais aussi celle de la température via l'analyse du bruit thermique [32].

5. A est le rapport des fréquences de phonons pour les deux puits de potentiel correspondant aux états de conductance G_1 et G_2 , les courbures de ces deux puits de potentiel sont supposées relativement proches, A ne devrait donc pas sensiblement s'éloigner de l'unité.

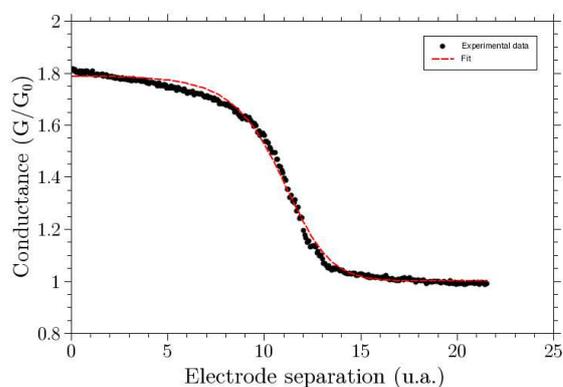


FIGURE 6.4 – Modélisation d’une transition observée expérimentalement entre 1.8 et $1G_0$ à $100K$. La variation continue, résulte du fait que la fréquence de saut entre les 2 états est supérieure à la bande passante de l’enregistreur de courant. La valeur de G à un instant donné résulte alors du rapport des temps moyens passés dans chaque état. Ce rapport varie en fonction de l’allongement. Le modèle proposé permet de décrire qualitativement ce comportement. Paramètres du fit : $\Delta E = 0.1$ eV / 30 meV , $T = 277$ K / 100 K , $k_{eff} = 1, 3.10^{-2} / 5.10^{-3}$ N.m⁻¹ .

Conclusion de la deuxième partie

Dans cette deuxième partie, j'ai brièvement illustré les grandes lignes de nos expériences sur les nanojonctions d'or. L'objectif reste certes de les utiliser pour mesurer la conductance d'une molécule unique. Toutefois, en dépit de l'énorme travail des pionniers du domaine [10], les nanojonctions d'or seules restent riches d'enseignements.

Par le biais d'analyses statistiques, nous avons dégagé les grands traits des processus à l'œuvre lors de l'étirement et de la rupture de nanojonctions d'or. Nous avons notamment montré qu'un modèle simple permet d'expliquer leur rupture aléatoire.

La nature aléatoire du phénomène est confirmée par l'observation directe de bistabilités dans l'évolution temporelle de la conductance à 100K. Ces bistabilités permettent en outre d'expliquer certaines transitions non-abruptes entre deux valeurs de conductance.

La statistique des durées de vie des plateaux de conductance est liée aux forces à l'œuvre lors de la rupture. Il est remarquable de noter que ce système Au-Au dans lequel les interactions sont simples, présente un comportement similaire à la rupture d'une liaison dans des molécules biologiques complexes⁶. Cette rupture a été étudiée et modélisée par E. Evans. Le parallèle avec les travaux d'Evans a été amorcé par Z. Huang [33] et M. Tsutsui [24] plus récemment. Ils ont notamment montré que l'augmentation de la vitesse de traction (de la contrainte appliquée), diminuait la durée de vie d'un fil atomique d'or.

Leurs résultats sont en bon accord avec le modèle de rupture thermiquement activée de liaison présenté par Evans. Dans ce cadre, la nanojonction métallique, beaucoup plus simple que la plus simple des molécules biologiques, est certainement un bon système modèle pour la création et la rupture d'une liaison unique.

L'arrivée prochaine au laboratoire d'un STM/AFM cryogénique permettra de mesurer la conductance et, simultanément, la force sur des nanojonctions dans une large gamme de températures (4-350K). Cela permettra de mieux comprendre la hiérarchie des phénomènes thermiquement activés. La température agit en effet comme un "filtre en énergie", gelant les phénomènes de diffusion dont l'énergie de barrière est nettement supérieure à l'agitation thermique. Ces études permettront d'optimiser la durée de vie des nanojonctions, et d'entreprendre des mesures spectroscopiques (notamment optique), nécessitant une grande stabilité du système.

6. La force de rupture est notamment fonction de la vitesse d'étirement.

Bibliographie

- [1] Thomas LEONI et al. « Are conductance plateaus independent events in atomic point contact measurements ? A statistical approach ». In : *Nanotechnology* 19.35 (2008), p. 355401–. ISSN : 0957-4484.
- [2] S. DATTA. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Sous la dir. de H. Ahmed M. Pepper A. BROERS. Cambridge University Press, 1995.
- [3] B. J. van WEES et al. « Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas ». In : *Phys. Rev. Lett.* 60.9 (fév. 1988), p. 848–.
- [4] J. K. GIMZEWSKI et R. MOLLER. « Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy ». In : *Phys. Rev. B* 36.2 (juil. 1987), p. 1284–.
- [5] J. I. PASCUAL et al. « Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy ». In : *Phys. Rev. Lett.* 71.12 (sept. 1993), p. 1852–.
- [6] E. SCHEER et al. « The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single atom contact ». In : *Nature* 394 (1998), p. 154–157.
- [7] L. DE LA VEGA et al. « Different wavelength oscillations in the conductance of 5d metal atomic chains ». In : *Phys. Rev. B* 70.11 (sept. 2004), p. 113107–.
- [8] J. L. COSTA-KRAMER et al. « Nanowire formation in macroscopic metallic contacts : quantum mechanical conductance tapping a table top ». In : *Surf. Sci.* 342 (1995), p. L1144–L1149.
- [9] K. HANSEN et al. « Quantized conductance in relays ». In : *Phys. Rev. B* 56.4 (juil. 1997), p. 2208–.
- [10] Nicolas AGRAÏT, Alfredo Levy YEYATI et Jan M. van RUITENBEEK. « Quantum properties of atomic-sized conductors ». In : *Physics Reports* 377.2-3 (avr. 2003), p. 81–279.
- [11] U. DURIG et al. « Logarithmic current-to-voltage converter for local probe microscopy ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 68.10 (oct. 1997), p. 3814–3816. URL : <http://link.aip.org/link/?RSI/68/3814/1>.
- [12] Bingqian XU et Nongjian J. TAO. « Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions ». In : *Science* 301.5637 (août 2003), p. 1221–1223.

BIBLIOGRAPHIE

- [13] J. He O. Sankey M. Lee N. Tao X. LI et S. LINDSAY. « Measuring single molecule conductance with break junction ». In : *Faraday Discuss.* 131 (2006), p. 145–154.
- [14] L. VENKATARAMAN et al. « Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance ». In : *Nano Lett.* 6.3 (2006), p. 458–462. ISSN : 1530-6984.
- [15] W. HAISS et al. « Measurement of single molecule conductivity using the spontaneous formation wires ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6.17 (2004), p. 4330–4337.
- [16] Salomon A. Cahen D. Lindsay S. Tomfohr J. Engelkes V. B. et C. D. FRISBIE. « Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules ». In : *Advanced Materials* 15.22 (2003), p. 1881–1890.
- [17] Z. J. Donhauser et AL. « Conductance switching in single molecules through conformational changes ». In : *Science* 292 (2001), p. 2303.
- [18] Su Ying QUEK et al. « Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction ». In : *Nat Nano* advanced online publication (mar. 2009), p. –. ISSN : 1748-3395. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.10>.
- [19] T. LÉONI. « Aujourd’hui peut-être, ou alors demain ». Thèse de doct. Université de la Méditerranée, 2008.
- [20] Varlei RODRIGUES, Tobias FUHRER et Daniel UGARTE. « Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires ». In : *Phys. Rev. Lett.* 85.19 (nov. 2000), p. 4124–.
- [21] M. DREHER et al. « Structure and conductance histogram of atomic-sized Au contacts ». In : *Phys. Rev. B* 72.7 (août 2005), p. 075435–11. URL : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e075435>.
- [22] Katsuhiko ITAKURA et al. « Bias dependence of the conductance of Au nanocontacts ». In : *Phys. Rev. B* 60.15 (oct. 1999), p. 11163–. URL : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v60/p11163>.
- [23] Manabu KIGUCHI, Tatsuya KONISHI et Kei MURAKOSHI. « Conductance bistability of gold nanowires at room temperature ». In : *Phys. Rev. B* 73.12 (mar. 2006), p. 125406–5. URL : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v73/e125406>.
- [24] M. TSUTSUI et al. « Formation and Self-Breaking Mechanism of Stable Atom-Sized Junctions ». In : *Nano Letters* 8.1 (2008), p. 345–349. ISSN : 1530-6984.
- [25] G. RUBIO, N. AGRAÏT et S. VIEIRA. « Atomic-Sized Metallic Contacts : Mechanical Properties and Electronic Transport ». In : *Phys. Rev. Lett.* 76.13 (mar. 1996), p. 2302–.
- [26] E. Z. da SILVA et al. « Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires ». In : *Phys. Rev. B* 69.11 (mar. 2004), p. 115411.
- [27] H. E. van den BROM, A. I. YANSON et J. M. van RUITENBEEK. « Characterization of individual conductance steps in metallic quantum point contacts ». In : *Physica B : Condensed Matter* 252.1-2 (juil. 1998), p. 69–75. ISSN : 0921-4526. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-3W254C4-2W/2/66a5e4148769f8882d358f97886bda2b>.

- [28] Alexei MARCHENKOV et al. « Atomic Dimer Shuttling and Two-Level Conductance Fluctuations in Nb Nanowires ». In : *Phys. Rev. Lett.* 98.4 (jan. 2007), p. 046802–4. URL : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v98/e046802>.
- [29] R. FERRANDO et G. TREGLIA. « High-Temperature Study of the Schwoebel Effect in Au(111) ». In : *Phys. Rev. Lett.* 76.12 (mar. 1996), p. 2109–. URL : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v76/p2109>.
- [30] C. J. MULLER, J. M. van RUITENBEEK et L. J. de LONGH. « Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width ». In : *Phys. Rev. Lett.* 69.1 (1992), p. 140–143.
- [31] G. RUBIO-BOLLINGER et al. « Mechanical Properties and Formation Mechanisms of a Wire of Single Gold Atoms ». In : *Phys. Rev. Lett.* 87.2 (juin 2001), p. 026101–.
- [32] Ya.M. BLANKER et M. BUTTIKER. « Shot noise in mesoscopic conductors ». In : *Phys. Rep.* 336 (2000), p. 1–166.
- [33] Zhifeng HUANG et al. « Local ionic and electron heating in single-molecule junctions ». In : *Nat Nano* 2.11 (nov. 2007), p. 698–703. ISSN : 1748-3387. URL : <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.345>.

Troisième partie

Conclusion générale

Lorsque l'on réalise une expérience "macroscopique", par exemple le spectre d'absorption d'une molécule, on travaille sur une population importante d'objets⁷. La valeur d'absorbance mesurée pour une longueur d'onde peut alors raisonnablement être assimilée à la valeur moyenne de cette propriété pour la molécule considérée. Ceci n'est évidemment plus vrai lors de mesures réalisées sur un objet unique.

Je me suis intéressé à des mesures de propriétés ou de transport électroniques sur des nanoobjets individuels. Dans les deux cas, les mesures de transmission ou de conductance mettent en évidence des effets qui auraient été absents ou, plus exactement, masqués lors de mesures macroscopiques. Notamment des fluctuations pouvant être de l'ordre de grandeur de la valeur mesurée. Ces phénomènes sont omniprésents dans le domaine de l'étude de phénomènes physiques à l'échelle du nanomètre en général, et dans l'étude de l'objet unique en particulier. Pour construire des dispositifs ou un nanoobjet unique réalise une fonction, il est nécessaire de les maîtriser, ou d'en tirer parti.

Dans le futur proche, mon objectif principal reste la mesure de la conductance d'une molécule unique. Les valeurs de conductance reportées présentent une dispersion certaine (voir par exemple [1] et [2] pour des molécules à chaînes carbonées saturées). Il me semble primordial de s'attacher à réduire cette dispersion en identifiant les mécanismes qui en sont responsables. Par exemple la conformation du système [3–5], et sa maîtrise si cela est possible.

Au delà, je souhaite poursuivre ces expériences de mesure de conductance, en les couplant à des mesures spectroscopiques, émission de lumière notamment, pour étudier les phénomènes inélastiques [6]. Dans ce cadre, les travaux de M. Tsutsui [7] et de l'équipe de N.J. Tao [8], sont des pistes prometteuses pour augmenter la durée de vie de la nanojonction, et donc optimiser le rapport signal sur bruit des mesures.

Pour ces études, des molécules "configurables" par le biais de stimuli extérieurs, lumineux ou chimiques, sont des modèles particulièrement pertinents, au sens où de tels systèmes offrent la possibilité précieuse pour l'expérimentateur de corrélérer les mesures de transport à une perturbation extérieure. De plus, le fait d'utiliser des molécules présentant des valeurs distinctes de conductivité associées à différentes conformations, permet d'envisager la réalisation de switches ou de mémoires à l'échelle d'une molécule.

La route est sans doute encore longue, mais je me réjouis qu'il existe encore tant de questions ouvertes dans ce champ. J'espère que cette joie sera communicative...

7. une mesure sur 1 mL d'une solution millimolaire concerne environ 10^{18} molécules

Bibliographie

- [1] W. HAISS et al. « Measurement of single molecule conductivity using the spontaneous formation wires ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6.17 (2004), p. 4330–4337.
- [2] Bingqian XU et Nongjian J. TAO. « Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions ». In : *Science* 301.5637 (août 2003), p. 1221–1223.
- [3] L. VENKATARAMAN et al. « Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance ». In : *Nano Lett.* 6.3 (2006), p. 458–462. ISSN : 1530-6984.
- [4] Ayano NISHIKAWA et al. « 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 ». In : *Nanotechnology* 18.42 (2007), p. 424005–. ISSN : 0957-4484.
- [5] J. He O. Sankey M. Lee N. Tao X. LI et S. LINDSAY. « Measuring single molecule conductance with break junction ». In : *Faraday Discuss.* 131 (2006), p. 145–154.
- [6] Guillaume SCHULL et al. « Electron-Plasmon and Electron-Electron Interactions at a Single Atom Contact ». In : *Phys. Rev. Lett.* 102.5 (fév. 2009), p. 057401–4. URL : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v102/e057401>.
- [7] M. TSUTSUI et al. « Formation and Self-Breaking Mechanism of Stable Atom-Sized Junctions ». In : *Nano Letters* 8.1 (2008), p. 345–349. ISSN : 1530-6984.
- [8] M. HUANG et al. « Single Molecule Junctions Formed via Au Thiol Contact : Stability and Breakdown Mechanism ». In : *Journal of the American Chemical Society* 129.43 (oct. 2007), p. 13225–13231. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja074456t>.

Annexe A

Publications relatives aux couches auto-assemblées

Self-assembled monolayers of decanethiol on Au(111)/mica

H. Klein^a, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet, and Ph. DumasGPEC^b, case 901, Université de la Méditerranée 13288 Marseille Cedex 9, France

Received 25 May 1999

Abstract. We report here a preparation for thin gold films on mica substrates. We have investigated the influence of the substrate temperature and the evaporation rate on the morphology of the films. After careful outgassing of the substrate, 100 nm of Au is evaporated onto the mica surface maintained at high temperature. After slow cooling, *ex situ* characterizations are performed using AFM and STM. For our purposes, the best compromise between roughness and grain size is found to occur for an evaporation rate of 2 \AA s^{-1} onto a mica substrate maintained at $460 \text{ }^\circ\text{C}$. We have used these substrates for STM and AFM study of decanethiol self-assembled monolayers (SAMs). We present results for gold samples immersed for a few seconds in decanethiol solutions, revealing an incomplete organization of the films. The organization process is discussed through comparison between AFM and STM data recorded on the SAMs. Then we present molecular resolution STM pictures of ordered SAMs for longer immersion times.

PACS. 61.16.Ch Scanning probe microscopy: scanning tunnelling, atomic force, scanning optical, magnetic force, etc. – 68.35.Bs Surface structure and topography

1 Introduction

Scanning tunnelling microscopy (STM), and atomic force microscopy (AFM), are considered as powerful analytical techniques for surface science. Scanning probe microscopy (SPM, as these techniques are collectively designated) is successfully applied to the studies of organic self-assembled monolayers, and more particularly to alkanethiol systems on gold [1]. Self-assembled monolayers (SAMs) are molecular assemblies chemically bonded to the substrate, spontaneously formed during immersion of a substrate in a solution of surfactant molecules. One of the SAMs' interests is that they allow chemical elaboration of ultra-thin films (around 10 \AA) exhibiting crystalline order. Many systems lead to such SAMs [2], but alkanethiol on gold are the most studied ones, mainly by SPM [1]. The physical and chemical properties of the substrates are of prime importance for such studies. In addition, to be chemically well defined, the substrates must be atomically flat over wide areas. In the case of alkanethiol self-assembly, the flat areas must be larger than the organized domains of molecules on the surface (as we will see below, typically 20 nm). Because of its high affinity with organic thiols [3], gold is the most usual substrate used. Gold substrates can be prepared by various techniques [4–7], in particular by vapour deposition to form (111) oriented thin films on the (001) cleavage planes of mica. Numerous publications report about the elaboration of such substrates

(*e.g.* [8,9]), however, the described experimental procedures are often difficult to reproduce and we have found it useful to give here guidelines detailing our approach. We then present a SPM study of decanethiol SAMs grafted onto such substrates. In this work, we focus on both the early stage of organization and fully ordered decanethiol films, using STM and AFM down to the molecular scale.

2 Experimental

2.1 Materials and instrumentation

Gold deposits are realized in an UHV chamber (base pressure 10^{-9} Torr), using an ATE60 electron gun (Riber, France). The film thickness is monitored using a quartz crystal micro-balance (TM200, Maxtech Inc., USA). We use 99.99% pure gold (Puratronic, Alfa, Germany), deposited on ruby muscovite mica (Rubis CLSS scratchless, Metafix, France). The mean roughness measured by AFM after heating was found to be below 0.1 nm on $20 \mu\text{m}^2$ area. Atomic force microscopy and scanning tunnelling microscopy are carried out on a Nanoscope III (Digital Instruments Inc., USA), using mono-crystalline Si cantilevers with integrated Si tips for AFM experiments (NSCS12, NT-MDT, Russia and Nanoprobes, Digital Instruments Inc., USA), and home made Pt-Ir tips for STM. All chemicals and solvents used for the preparation of self-assembled monolayers of decanethiol on gold are commercial grades of highest purity.

^a e-mail: klein@gpec.univ-mrs.fr

^b UMR 6631 du CNRS

2.2 Preparation of gold films

Scratchless mica sheets (50 mm diameter) are cut into 1 cm² pieces with scissors, and are then cleaved using adhesive tape, prior to their introduction into the evaporation chamber. The mica sheets are heated from the rear through the sample holder. The temperature is controlled at the surface of the sample by an IR pyrometer. Before Au evaporation, the mica is heated overnight at deposit temperature (pressure of 10⁻⁷ Torr), in order to allow removal of adsorbed molecules from its surface.

Gold evaporation is carried out at evaporation rates ranging from 0.5 up to 5 Å s⁻¹ (pressure lower than 10⁻⁷ Torr), at substrate temperatures ranging from 410 up to 535 °C. The thickness of the film is controlled by a quartz micro-balance. After evaporation, the film is annealed for 45 minutes at deposit temperature, and then slowly cooled down to room temperature at a rate of 10 °C min⁻¹.

2.3 SPM measurements

AFM experiments on gold samples are performed in an ambient atmosphere, using the intermittent contact mode (also known as “Tapping Mode”) on 20 micron × 20 micron areas at a scan frequency of 1 Hz. The contact mode is used for SAMs friction measurements. The probes are mono-crystalline Si cantilevers with integrated Si tips (nominal normal spring constant ranging from 0.2 to 16 Nm⁻¹ for NSCS12, and from 17 to 64 Nm⁻¹ for Nanoprobes). STM experiments are also performed in ambient conditions, in constant current and/or current image modes. For decanethiol studies, we use the low current option which allows imaging at tunnelling currents below the pA. All pictures shown in the following are raw data.

2.4 Preparation of decanethiols SAMs

Prior to use, all the vessels are cleaned in a hot solution (60 °C), containing 20% NH₃, 20% H₂O₂ in deionized water, for half an hour. They are then extensively rinsed with water, dried under nitrogen flow, and rinsed with dichloromethane. SAMs are elaborated by immersing fresh gold substrates in a 10⁻³ M solution of decanethiols in dichloromethane for at least two hours. Samples are then extensively rinsed with dichloromethane and then dried under nitrogen flow.

3 Results and discussion

3.1 Elaboration of gold films

Our first need is to elaborate thin gold films suitable to STM and AFM studies down to molecular resolution. It is thus necessary to prepare films with low roughness, exhibiting atomically flat Au terraces. Moreover, for STM

Table 1. Summary of the RMS roughness data for the gold samples.

Temperature (°C)	Evaporation rate (Å s ⁻¹)	RMS (nm)
410	2	2.7
460	0.5	4.5
460	2	1.75
460	5	5
535	2	33.7

studies, our thin films must also be conducting in the surface plane at the centimetre scale (from the tip to the electrical contact). This is achieved by realizing films of 100 nm thickness, and by paying a particular attention to the cooling rate to avoid the formation of fractures in the film.

We have investigated the influence of evaporation parameters (substrate temperature and evaporation rate) on gold film morphology. The AFM characterizations have always been carried out on several areas of the samples. The reliability of our procedure and of our measurements has been carefully verified.

A heating of the substrate during evaporation is necessary to obtain epitaxial growth. At temperatures lower than 300 °C [8,10], films consist of small grains (typical size lower than 200 nm). As we require atomically flat gold terraces larger than the typical domain size of SAMs, such films are unsatisfactory for our purpose. For temperatures above 540 °C, films consist of large grains [4,11]. Their height fluctuations are of the order of magnitude of the film thickness.

We will show that intermediate temperatures are suitable. Therefore, we investigate the morphology of the films prepared in the 410–535 °C temperature range.

We present 100 nm thin gold films elaborated at three different temperatures: 410, 460 and 535 °C, for three evaporation rates: 0.5, 2 and 5 Å s⁻¹. It is noteworthy that 0.5 Å s⁻¹ is the lowest stable evaporation rate we can obtain with our electron gun. Figure 1 shows typical 20 micron wide AFM pictures of such films. The influence of substrate temperature on the morphology can be summarized as follows: the higher the temperature, the larger the typical grain size. The evaporation rate has also an influence on the morphology, but it is not obvious to extract a general behaviour. Roughly, the higher the evaporation rate, the smaller the typical grain size. In addition, the mean roughness of the films is also an important parameter. In Table 1 we have summarized the RMS (root mean square in nm) found on the gold films described above.

For our purpose, it is of prime importance to reach a good compromise between grain size (flat Au terraces of interest must be easy to find within a 1 micron frame) and roughness (to be able to perform STM experiments). By combining the results shown in Figure 1 and Table 1, this compromise occurs for an evaporation rate of 2 Å s⁻¹ and a substrate temperature of 460 °C (centre image in Fig. 1).

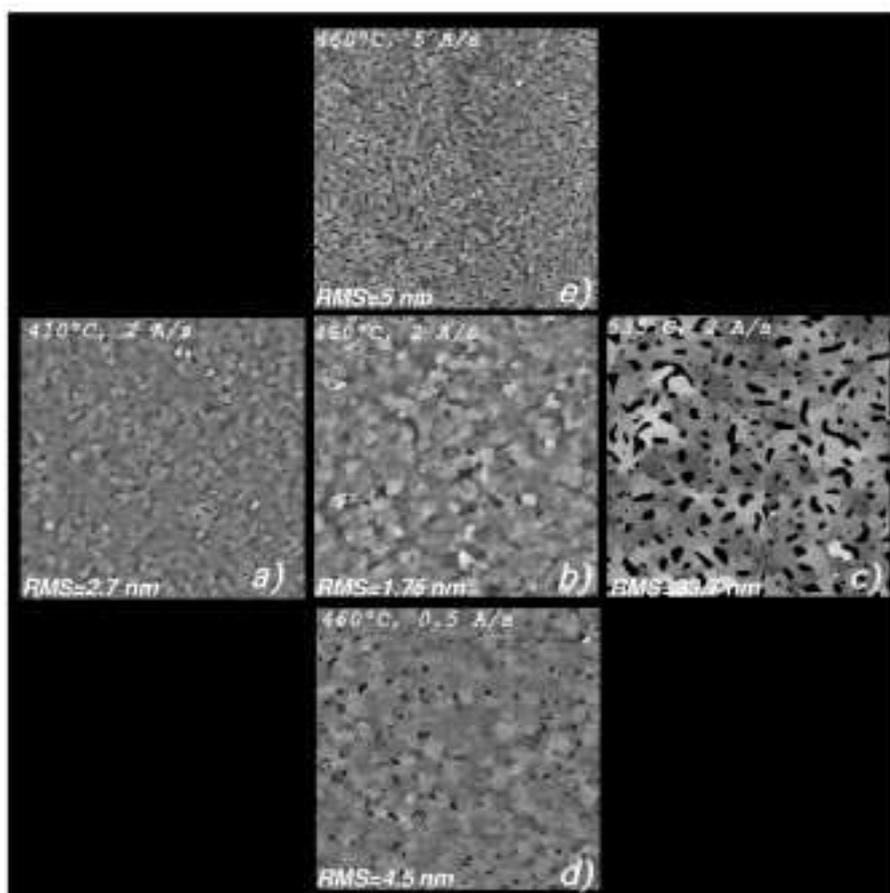


Fig. 1. AFM pictures ($20.4 \mu\text{m} \times 20.4 \mu\text{m}$) of gold films elaborated at three different temperatures: 410 (a, z scale: 10 nm), 460 (b, z scale: 10 nm) and 535 (c, z scale: 75 nm) °C with an evaporation rate of 2 \AA s^{-1} , and at three different evaporation rates: 0.5 (d, z scale: 20 nm), 2 (b) and 5 (e, z scale: 20 nm) \AA s^{-1} at 460 °C. RMS roughness in nm are given for each sample.

The typical grain size is one micron, with Au(111) terraces larger than 100 nm, as can be seen on the STM picture in Figure 2. Although the film obtained at 535 °C consists of larger grains (typical grain size > 1 micron), they are however separated by holes whose depth corresponds to the film thickness. This is in good agreement with a previous study in the same temperature range [11]. This is incompatible with molecular resolution STM experiments. Therefore, films prepared with an evaporation rate of 2 \AA s^{-1} onto a mica substrate maintained at 460 °C are selected for the SPM study of decanethiol self-assembled monolayers.

3.2 SPM studies of decanethiol SAMs on Au(111)

SAMs of alkanethiols have been widely studied using various techniques [12], but their observation in direct space is unrivaled for obtaining information on the quality of the films. For this, STM is the most powerful technique, which allows observation of such systems down to molecular resolution [1,13–16].

The main difficulty is the insulating nature of the decanethiol molecules which are composed of saturated

carbon chains [14]. Indeed, the STM technique images the gold substrate through an insulator of about 1 nm thickness. The tunnel resistance must be then chosen

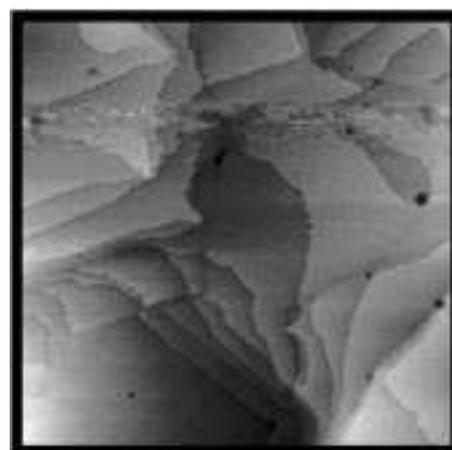


Fig. 2. STM picture ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$, bias -1 V , tunnelling current 30 pA, z scale: 5 nm) of a bare gold film elaborated at 460 °C, with an evaporation rate of 2 \AA s^{-1} .

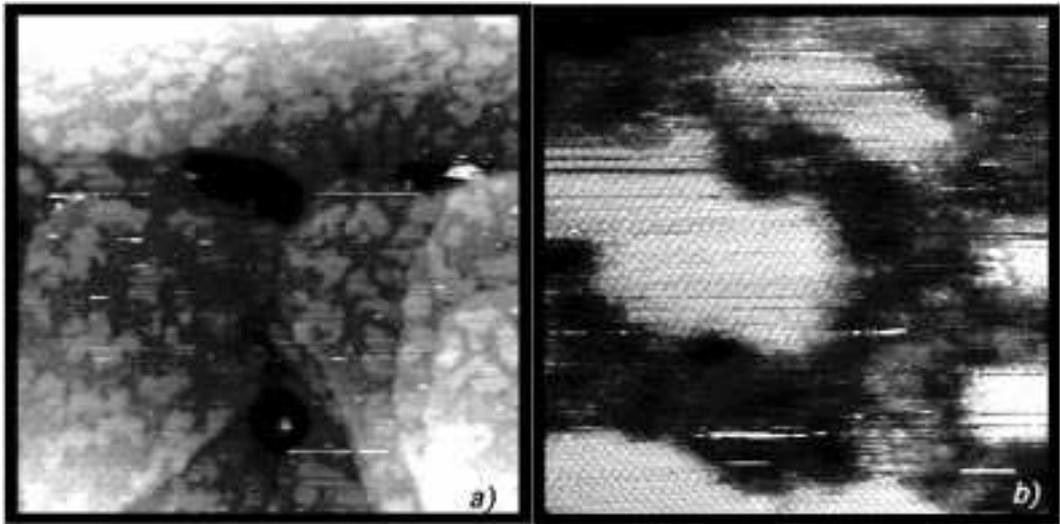


Fig. 3. (a) STM topographic picture (256 nm \times 256 nm, bias -1 V, tunnelling current 2 pA, z scale: 2.5 nm) of a decanethiol film grafted on gold, after 1 s of immersion. The surface is fully covered by the molecules, but exhibit lighter areas which can be attributed in picture b (25 nm \times 25 nm, bias -1 V, tunnelling current 2 pA, z scale: 1 nm) to ordered domains of molecules separated by unordered areas.

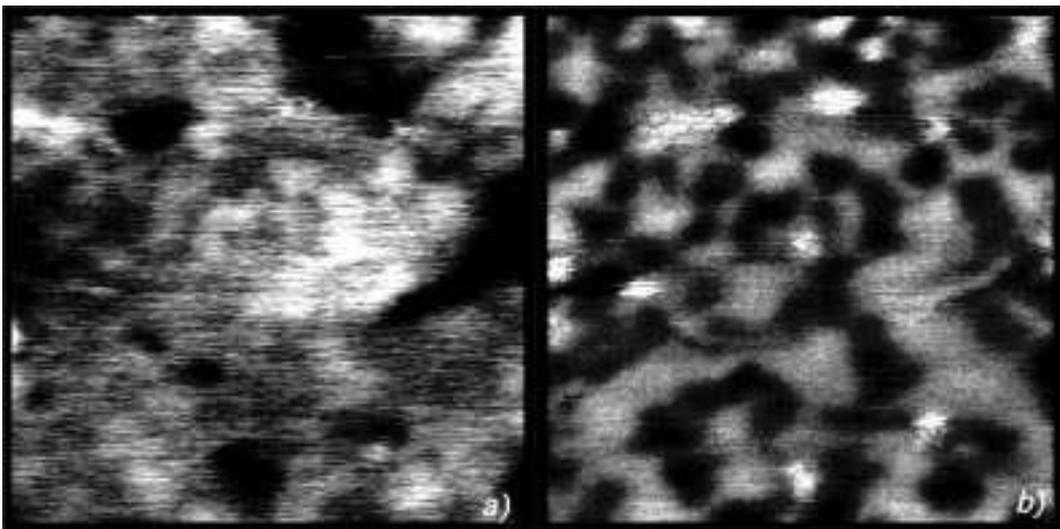


Fig. 4. (a) AFM topographic picture (256 nm \times 256 nm, contact mode, z scale: 2.5 nm) of the sample of Figure 3. (b) AFM friction picture (256 nm \times 256 nm, contact mode, z scale: 0.1 V) recorded at the same time. Ordered domains are lightly contrasted in the topographic picture, but appear as low friction areas in the friction picture.

high enough (typically in the $T\Omega$ range [1]) to keep the tip farther from the Au surface than the length of the decanethiol chains. When working in air, the tip maximum bias cannot exceed 1 V, and therefore the regulation tunnel current has to be set in the range of a few pA.

3.2.1 First stages of the organization process

We first present results for gold samples immersed for a few seconds in the decanethiol solutions. Such films reveal an incomplete structure, as seen in Figure 3. The 256 nm wide STM picture (a), shows a surface fully covered by the molecules, but exhibiting some brighter ar-

reas. On the 25 nm wide STM picture (b), these brighter areas correspond to ordered domains. In such domains, a Fourier-transform analysis gives a typical distance between the molecules of 0.5 nm, in good agreement with the literature [1]. Darker areas are attributed to unordered molecules grafted to the substrate, indeed both bright and dark areas exhibit $I(V)$ (tunnel current *vs.* bias voltage) spectra drastically different from a bare gold surface (data not shown). These data are confirmed by AFM pictures recorded in contact mode on the same sample. Figure 4 shows 256 nm wide topographic (a) and friction (b) pictures recorded simultaneously. The friction picture shown here is the result of the subtraction of two friction pictures recorded on two opposite scan directions, in order

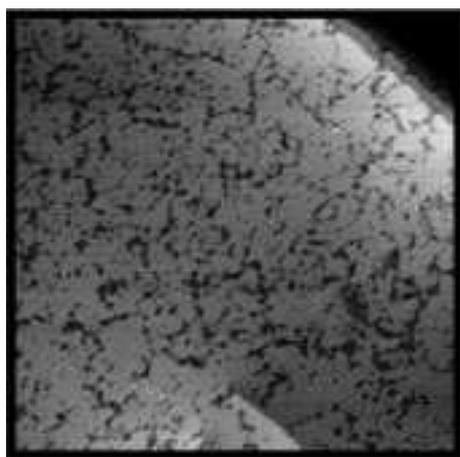


Fig. 5. STM picture (256 nm \times 256 nm, bias -1 V, tunnelling current 2 pA, z scale: 5 nm) of a decanethiol film grafted on gold.

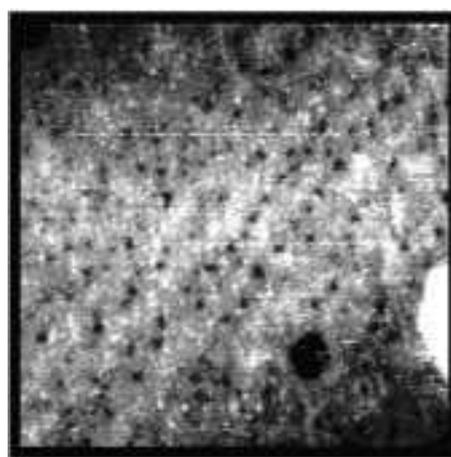


Fig. 6. STM picture (128 nm \times 128 nm, bias -1 V, tunnelling current 2 pA, z scale: 5 nm) of a decanethiol film elaborated on gold.

to show information only related to friction [17]. Indeed, friction force and consequently the friction signal depends on the sliding direction. Therefore, by subtracting two friction pictures recorded in two opposite scan directions, the friction signal is emphasized, while the topographic signal is minimized. On the topographic picture the ordered domains are lightly contrasted, but appear as low friction areas on the friction picture. This observation is consistent with the dissipative origin of the friction force. Molecules in ordered domains are densely packed, and have fewer degrees of freedom than in unordered areas, leading to a lower friction signal [18]. It is noteworthy that such contrast is not observed on samples immersed for longer duration (for instance two hours). These results are consistent with previous STM studies of the first stage of alcanethiol deposited in UHV [19] or in liquid [20]. An *in situ* AFM study of octadecanethiol in 2-butanol led to the same conclusions, and to a kinetic model of the SAMs formation [21]. In this earlier study, the authors observed the formation of isolated ordered domains after ten minutes of immersion, compared to a few seconds in our case. This difference can be partially accounted for by the nature of the solvents used. In our case, we use dichloromethane in contrast to the 2-butanol used by the authors of reference [21]. Since dichloromethane is less polar than butanol, the interaction of the thiol group with the solvent is lower. Therefore a higher absorption rate can be expected using dichloromethane [12].

3.2.2 Structure of decanethiol films

The results presented hereafter correspond to gold films immersed in decanethiol solutions for two hours or more. Such films do not exhibit any friction contrast unlike the previous case. Figure 5 shows a 256 nm wide STM topographic picture of a decanethiol film on gold. The black depressions, which are one gold layer deep (2.35 Å), are attributed to chemical etching of gold by decanethiols [22].

STM studies have attributed these lacunar gold areas to the ejection of gold atoms during relaxation of the surface due to thiol absorption [1,19]. These gold vacancies are expected to preferentially grow on the elbow of the “herringbones” of the $23 \times \sqrt{3}$ native reconstruction of Au(111), because gold atoms are more reactive in those sites. Indeed, preferential absorption in those sites is already reported during metal deposition on gold [23,24].

We evidence the preferential growth of the vacancies on the elbows of the herringbones in Figure 6. Indeed we clearly see that gold vacancies are aligned with a typical distance between them of 7 nm, in good agreement with the distance between the elbows of the herringbones in the $23 \times \sqrt{3}$ native reconstruction of Au(111).

Figure 7 shows a 50 nm wide (a, current mode) and a 25 nm wide (b, topographic mode) STM picture of decanethiol SAM on gold at a molecular resolution. In Figure 7, we observe that the film is composed of ordered domains, separated by lines of defects or unordered areas. On this picture we also see that the typical domain size is in the 10 to 20 nm range, *i.e.* much smaller than the gold terraces size. The topographic picture (Fig. 7b) is recorded on one ordered domain and shows that the molecules are packed on the gold surface following a hexagonal compact lattice. We measure a periodicity of 0.5 nm, in good agreement with the literature [1], which corresponds to the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ reconstruction of the Au(111) surface.

4 Conclusion

We have proposed a detailed and reliable procedure for obtaining gold films suitable for SPM studies by evaporation of gold on mica substrates. We have studied the influence of some evaporation parameters on the morphology of the gold films, by means of a large-scale AFM characterization.

These substrates have been used for the study of decanethiol self-assembled monolayers on gold. Low current

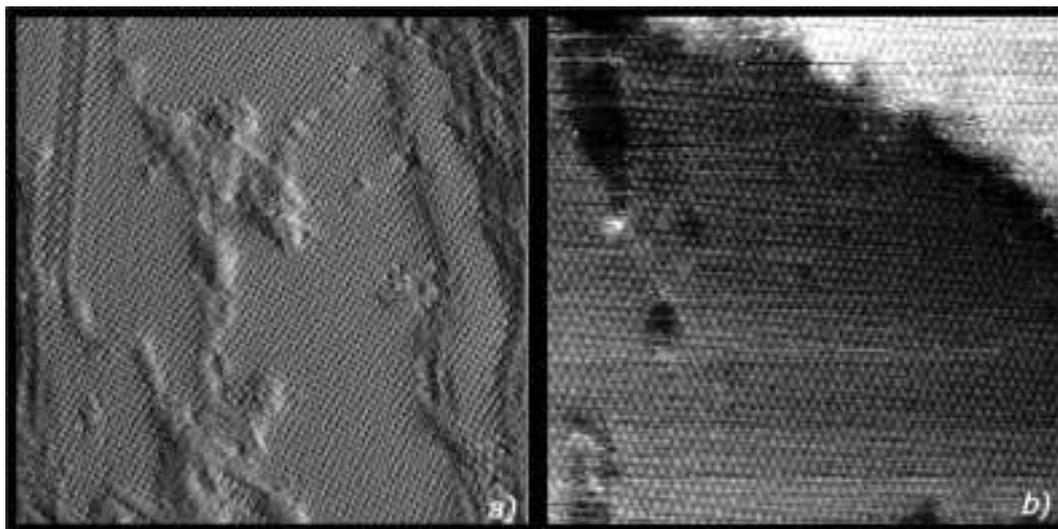


Fig. 7. (a) Current STM picture (50 nm \times 50 nm, bias -1 V, tunnelling current 2 pA, z scale: 2 pa) of a decanethiol film grafted on gold. (b) Topographic STM picture (25 nm \times 25 nm, bias -1 V, tunnelling current 2 pA, z scale: 1 nm) showing the hexagonal compact packing of decanethiol on gold.

STM in air allows the observation of such films down to molecular resolution. The molecules are ordered following the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ reconstruction of the Au(111) surface.

We have also studied the first stages of the organization process. In this case, the surface is covered by ordered domains of decanethiol molecules, separated by unordered areas. Both STM and friction AFM allow the different areas on the surface to be distinguished.

References

- G.E. Poirier, *Chem. Rev.* **97**, 1117–1127 (1997).
- A. Ulman, *MRS Bulletin* **6**, 46–51 (1995).
- A. Ulmann, *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
- M. Hegner, P. Wagner, G. Semenza, *Surf. Sci.* **291**, 39–46 (1993).
- P. Wagner, M. Hegner, H.J. Güntherodt, G. Semenza, *Langmuir* **11**, 3867–3875 (1995).
- H. Schönherr, G.J. Vansco, *Langmuir* **13**, 3769–3774 (1997).
- W.A. Hayes, H. Kim, X. Yue, S. Perry, C. Shannon, *Langmuir* **13**, 2511–2518 (1997).
- C.E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, T. Sleator, S. Nakara, *Surf. Sci.* **200**, 45–66 (1988).
- M. Levlin, A. Laasko, H.E.M. Niemi, P. Hautojärvi, *Appl. Surf. Sci.* **115**, 31–38 (1997).
- D. Porath, E. Bar-Sadeh, M. Wolovlesky, A. Grayevsky, Y. Goldstein, O. Millo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1165–1170 (1995).
- X.Y. Zheng, Y. Ding, L.A. Bottomley, D.P. Allison, R.J. Warmack, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1320–1324 (1995).
- A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films* (Academic Press Inc., 1990).
- S. Chiang, *Science* **272** 1123 (1996).
- G. Nelles, H. Schönherr, M. Jaschke, H. Wolf, M. Schaub, J. Küther, W. Tremel, E. Bamberg, H. Ringsdorf, H.J. Butt, *Langmuir* **14**, 808–815 (1998).
- C. Schönenberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *J. Phys. Chem.* **99**, 3259–3271 (1995).
- D. Anselmetti, A. Baratoff, H.J. Güntherodt, E. Delamarche, B. Michel, Ch. Gerber, H. Kang, H. Wolf, *Europhys. Lett.* **27**, 365–370 (1994).
- J.A. Ruan, B. Bhushan, *Trans. A.S.M.E.* **116**, 378–388 (1994).
- E. Barrena, S. Kopta, D.F. Ogletree, D.H. Charych, M. Salmeron, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2880 (1999).
- G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science* **272**, 1145–1148 (1996).
- R. Yamada, K. Uosaki, *Langmuir* **14**, 855–861 (1998).
- S. Xu, S.J.N. Cruchon, J.C. Gamo, G.Y. Liu, *J. Chem. Phys.* **108**, 5002–5012 (1998).
- L.G.J. Fokkink, C. Schönenberger, J.A.M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, *Langmuir* **10**, 611–614 (1994).
- D.D. Chambliss, R.J. Wilson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 928–932 (1991).
- D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 933–937 (1991).

STM of mixed alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111)

H. Klein*, N. Battaglini, B. Bellini, Ph. Dumas

GPEC UMR CNRS 6631, Case 901, Faculté des Sciences de Luminy, F-13288 Marseille Cedex 9, France

Abstract

Mixed self-assembled monolayers (SAMs) consisting of *n*-alkylthiol and/or 11-mercapto1-undecanol are produced and investigated by Scanning Tunnelling Microscopy (STM) in picoampere regime. Such systems allow the creation of surfaces with tuned chemical properties. We investigate both the qualities of the organic films and their electron transport properties. We evidence a contact regime and measure the decay lengths both in the film and in the tunnelling gap. © 2002 Published by Elsevier Science B.V.

Keywords: Alkylthiol; Self-assembled monolayers; Scanning Tunnelling Microscopy

1. Introduction

Self-assembled monolayers (SAMs) are molecular monolayers chemically bonded to a substrate. They are spontaneously formed during the immersion of a substrate in a solution of surfactant molecules. Their formation can be viewed as a two-step process: chemical bonding of the molecules to the surface, followed by self-assembly favoured by thermal diffusion and van der Waals interactions [1]. The relatively easy chemical preparation of SAMs results in ultra-thin films (typical thickness around 10 Å). Among the many systems that can lead to SAMs [2,3], *n*-alkylthiols ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{SH}$) on gold are the most studied ones. Indeed, *n*-alkylthiol SAMs on Au(111) are the prototype SAM exhibiting a good crystalline quality and a long-term chemical stability. Scanning Probe Microscopy is a first class tool for surface analysis at the nanometric scale and is thus suitable for SAMs studies. In particular, Scanning Tunnelling Microscopy (STM) was successfully applied to organic alkylthiol systems on gold down to molecular resolution [4]. Once formed, the structure of the SAMs is not frozen. It was shown that the exchange between molecules grafted onto the surface and the molecules in solution was possible with [5,6] or without [7] an intentional externally applied force. This feature can be used to chemically functionalize SAMs in order to build new structures with novel properties (e.g. Ref. [8]). These processes lead to mixed SAMs exhibiting domains of two different chemical properties. Moreover, SAMs' 2D crystals can be used as a matrix for the study of the

properties (e.g. electronic) of isolated specific molecules [9,10]. Before such study, it is of prime importance to harvest a good knowledge of the properties of the matrix, and more particularly, its electronic properties. Several studies reported electron tunnelling through isolated molecules [11,12] or through SAMs [13–15].

In this study, we report on the formation and STM observations of mixed SAMs (*n*-alkylthiols) with *n* = 8 or 10 and 11-mercapto1-undecanol), and address some opened questions related to electron transfer through such insulating organic films.

2. Experimental

2.1. SAMs elaboration

N-alkylthiol SAMs are grafted onto thin Au(111) films evaporated on mica. SAMs elaboration is achieved by immersing fresh gold substrates in 10^{-3} M solutions of alkylthiols in dichloromethane or absolute ethanol for at least 2 h. Samples are then extensively rinsed successively with ethanol and dichloromethane and dried under nitrogen flow prior to STM imaging. The detailed procedure of the sample preparation is described elsewhere [16].

We have prepared mixed SAMs using two methods: either by immersing gold surfaces in solutions with various ratios of the two components, or by immersing an octa- or a decanethiol SAM in millimolar solutions of the other component (11 mercapto1-undecanol for this study). We favour the first method for two components with similar chemical properties and the second one when molecules differ in their chemical properties.

* Corresponding author.

E-mail address: klein@gpec.univ-mrs.fr (H. Klein).

2.2. STM

STM imaging in constant current mode is performed in ambient conditions or in decane. Our experimental setup allows regulation currents down to 0.5 pA. STM tips are prepared by cutting Pt/Ir (80:20) wires with diameters of 0.25 μm . Due to the strong insulating nature of alkylthiol molecules (saturated carbon chains with a HOMO/LUMO gap around 9 eV [1]), STM imaging on alkylthiol films is only possible with a tunnel resistance in the teraohm range. $I(z)$ data presented in this study was recorded by measuring on STM images the height variation related to a change in the regulation tunnelling current. This procedure, which has to be repeated for each data point of $I(z)$, is relatively lengthy but averages height measurements on image cross-sections leading to good statistics.

3. STM results

3.1. STM images

Our main goal is the elaboration of mixed SAMs with tuned chemical properties. Since STM is not a chemical probe, we must separate the topographic signature of an isolated molecule from the unavoidable defects of a good quality mono-component SAM, as the one presented in Fig. 1. This image recorded on a decanethiol film shows that the SAM consists of ordered molecular domains separated by defects. In ordered molecular domains, alkyl chains mainly exhibit a compact hexagonal ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ overlayer of the Au(111) (1×1) surface, as reported first by Widrig et al. [17]. We measured an intermolecular

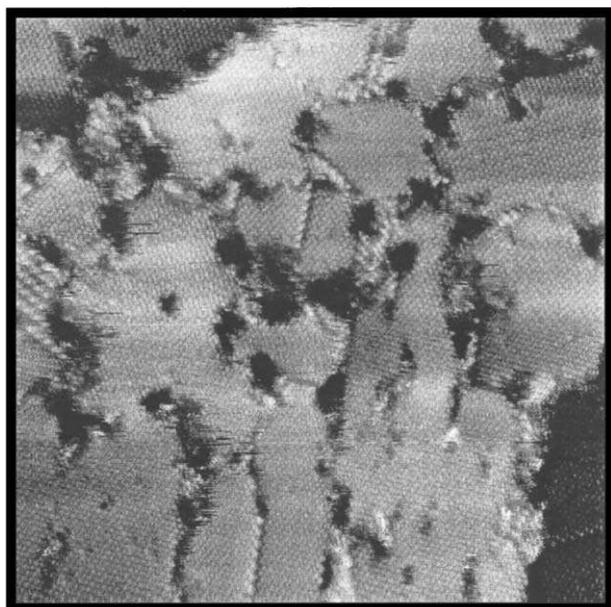


Fig. 1. Typical STM image obtained on a decanethiol SAM on Au(111). Scan size: $51.2 \times 51.2 \text{ nm}^2$, $V_t = -0.9 \text{ V}$, $I_t = 2 \text{ pA}$.

spacing of 0.5 nm, which is in good agreement with the structural data. The structure of these SAMs observed by STM has been extensively discussed in the literature [18–24].

Following the protocol described in the Experimental section, we have elaborated mixed SAMs consisting of molecules with identical end-groups but different chain lengths, namely *n*-alkylthiols octanethiol ($n = 8$) and decanethiol ($n = 10$). The upper image of Fig. 2 presents the STM image (scan size: $25.6 \times 25.6 \text{ nm}^2$, z scale: 1 nm) recorded on the SAM of octane and decanethiol prepared by immersing a gold surface in a solution containing octanethiol/decanethiol (99:1) at a total concentration of 1 mM in absolute ethanol for 12 h. On this image, we clearly differentiate short and long alkylthiol chains identified as bright spots. The surface is covered by 10% of the decanethiol, while the ratio in the solution is 1%. This is in agreement with the fact that chains with different lengths and/or different chemical end-groups have different adsorption kinetics [1,8,25], leading to complicated self-assembly mechanisms [6,26].

We measure the height difference between short and long chains of $1.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ to compare to the known structural height difference of 2.2 \AA (assuming that the molecules are in *all trans* zigzag configuration and are tilted 30° to the normal of the surface [27]).

The two bottom images of Fig. 2 illustrate that the observed STM contrast is strongly dependent on the tunnelling parameters. We observe a contrast between short and long chains while tunnelling with a current of 2 pA (Fig. 2a). This contrast disappears for a tunnelling current increased up to 10 pA (image b). This effect recorded on the same area of the mixed SAM is reversible and cannot be attributed to a tip change.

Mixed SAMs of decanethiol and 11-mercapto1-undecanol (an alcohol-ended 11-alkylthiol chain) exhibit the same general trends while offering local chemical functionalization. These samples were prepared by immersing freshly prepared decanethiol SAMs in a 1 mM solution of 1-mercapto1-undecanol for 1 h. Fig. 3 presents a typical STM image obtained with a tunnelling current of 2 pA. Alcohol termination is interesting from a chemical point of view because such end-group is suitable for the selective grafting of complex chemical groups onto the top of the SAM.

These experiments prove that it is possible to isolate and observe molecules in a matrix, but they pose the question of the origin of the STM contrast on such insulating samples.

3.2. STM contrast

A simple assumption about the electron transfer through an organic-insulating SAM would be that electrons are tunnelling directly from one metallic electrode to the other

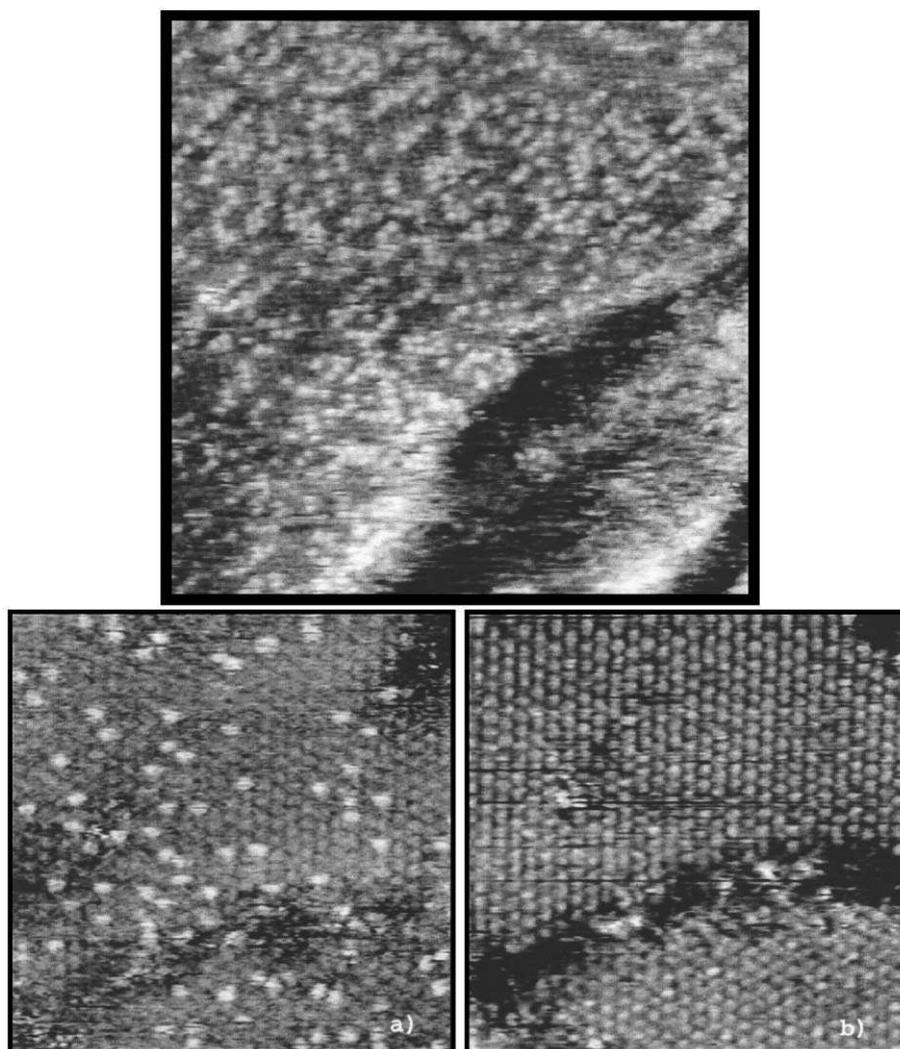


Fig. 2. Top: STM image obtained on a mixed SAM of decanethiol and octanethiol on Au(111). Scan size: $25.6 \times 25.6 \text{ nm}^2$, $V_t = -0.9 \text{ V}$, $I_t = 2 \text{ pA}$. The height difference between long and short chains is $1.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Bottom: The influence of tunnelling parameters on the observed contrast is clear when considering images (a) and (b) recorded on the same area of the surface. Scan size: $12.8 \times 12.8 \text{ nm}^2$, $V_t = -0.9 \text{ V}$, $I_t = 2 \text{ pA}$ for (a) and 10 pA for (b).

one. Within this framework, the alkyl part of the organic chains does not even modulate the electron tunnelling through the gap and does not contribute to the contrast mechanism. The contrast of the STM images would thus be dominated by the HOMO and LUMO orbitals contribution, mainly located on the sulphur atoms. However, this simple assumption is not supported by the STM images presented in Figs. 2 and 3, while we clearly recognise two types of chains. Indeed, we recognise two different lengths ($n = 8, 10$ or 11) whatever the chemical end-groups (methyl or alcohol) might be. This shows that the so-called insulating part of the alkylthiol molecules plays a role in the electron transfer from the surface to the tip. Moreover, the experimental height difference between the octane matrix and the isolated decanethiol chains is far from being negligible and was measured to be around 1.7 \AA . This highlights the contribution of electron transfer through the alkyl part of the chains. This experimentally measured

height difference can now be compared to the known structural height difference of 2.2 \AA that would be measured for a perfectly conducting layer. To analyse quantitatively these data, following Bumm et al. [28], we apply a model of a tunnel junction described by two layers in series. One layer is the alkylthiol film and the other one is the air or the decane gap. The transconductance G across each layer i is $G_i = A_i \exp(-\alpha_i d_i)$ where A_i is the contact conductance, α_i is the decay constant, and d_i is the thickness of the considered layer. The total transconductance is the product of the individual transconductance: $G_{\text{total}} = G_{\text{film}} G_{\text{gap}}$. In this framework, a simple treatment of a mixed SAM composed of alkyl chains of different lengths leads to:

$$\Delta h_{\text{STM}} = \Delta h_{\text{film}} (1 - \alpha_{\text{film}} / \alpha_{\text{gap}}) \quad (1)$$

where Δh_{STM} is the experimentally measured height difference between long and short chains, and Δh_{film} is the

known structural height difference. The analysis of the data allows the determination of the ratio of the decay lengths $\alpha_{\text{film}}/\alpha_{\text{gap}} = 0.23$. This model provides an explanation of the observed contrast and contributes to our understanding of the electron transfer through the organic layer. As shown hereafter, $I(z)$ spectroscopy is a complementary way towards the knowledge of the electron transfer.

3.3. $I(z)$ measurements on decanethiol SAM

Experiments were conducted in decane, a highly insulating liquid, to prevent instabilities due to the changes in the composition of the tunnelling gap. To avoid difficulties related to the interruption of the regulation loop, $I(z)$ data were recorded as explained in the Experimental section. Keeping the tip bias equal to -900 mV and the regulation loop always active, sequences I_0 (2 pA) $\rightarrow I \rightarrow I_0$ are repeated for different values of I (between 1 and 40 pA). For each value I , we measure the associated height variation $\Delta_z(I)$. Data are then represented by plotting $I(\Delta_z)$. Fig. 4 shows two typical sets of data measured with two different tips on a decanethiol SAM. The reproducibility of the curves demonstrates that the effects are insensitive to the tip shape. The $I(z)$ spectroscopy exhibits an exponential decrease of I with Δ_z at a large distance and a singularity around $I \approx 10$ pA. The large distance behaviour is due to the well-known exponential dependence of the tunnel current with the inter-electrode distance. We assign the observed singularity to the point contact when the tip skims the top of the organic layer. A similar behavior has recently been reported by Salmeron et al. [14]

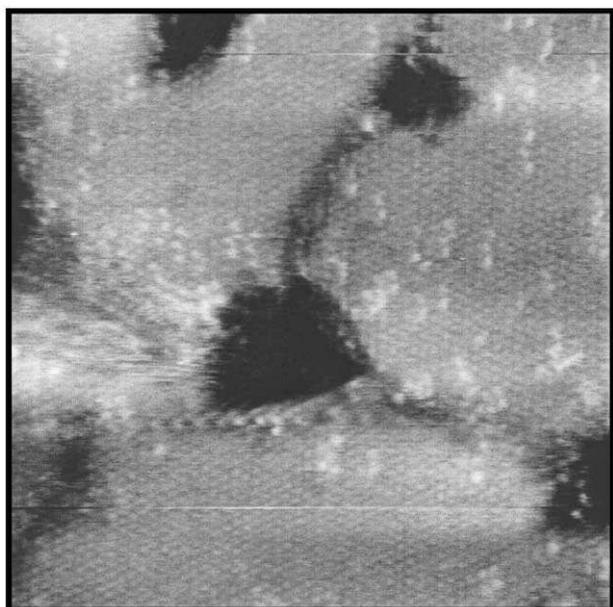


Fig. 3. STM image obtained on a mixed SAM decanethiol and mercapto undecanol on Au(111). Scan size: 25.6×25.6 nm², $V_t = -0.9$ V, $I_t = 2$ pA.

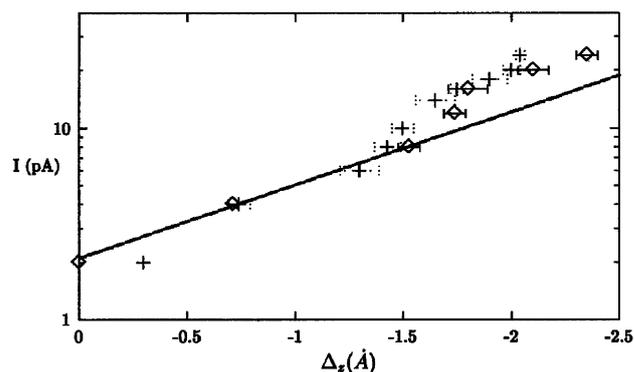


Fig. 4. $I(\Delta_z)$ measurements performed in decane on decanethiol SAM with two different tips. The $I(\Delta_z)$ spectroscopy exhibits an exponential decay of I with Δ_z at large distances and a singularity around $I \approx 10$ pA. The observed singularity corresponds to the point contact when the tip skims the top of the organic layer. The solid line is a plot of $f(x) = A\exp(-\alpha\Delta_z)$ for $\alpha = 0.97$.

on conjugated thiols. Though the tip interacts with the organic layer for the tunnelling current above 10 pA, this interaction does not damage the surface, and molecular resolution images can still be obtained for currents up to 50 pA. The analysis of the evolution of the images while increasing the regulation current in this interacting regime is beyond the scope of this communication and will be discussed elsewhere. True non-contact tunnelling is thus only attainable for tunnel impedance greater than 100 G Ω . The determination of the point contact allows the evaluation of the altitude at which the tip flies over the organic layer. For a decanethiol layer and our typical operating conditions ($I = 2$ pA and $V = -900$ mV), this value is 1.5 ± 0.5 Å. Though the number of points is limited, from the exponential decay of the $I(\Delta_z)$ curve, we estimate the decay constant of the tunnelling gap: $\alpha_{\text{gap}} \approx 1$ Å⁻¹. Then, from Eq. (1), we calculate the decay constant of the organic film $\alpha_{\text{film}} \approx 0.2$ Å⁻¹. These experimental values are in discrepancy with the calculated values reported in Ref. [28], which also forecasts a contact point but for 10 times lower tunnelling impedances. Further experimental evidences of this behavior are needed and are currently investigated to reach a deeper understanding of electron transport through organic molecules.

4. Conclusion

We have produced and imaged mixed SAMs with an STM in the picoampere regime. These mixed SAMs consist of n -alkylthiols ($n = 8, 10$) and 11-mercapto-1-undecanol. The observed STM contrast of mixed SAMs is explained by the model with two tunnel barriers in series. $I(z)$ spectroscopic data evidence a transition to a contact regime for currents higher than 10 pA. The determination of the absolute tip/sample distance leads to a value of 1.5 Å lower than published theoretical expectations. This work

contributes to an improved knowledge of the electron transport through organic films at the nanometric scale.

References

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1990.
- [2] A. Ulman, *MRS Bull.* 6 (1995) 46–51.
- [3] A. Ulman, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533–1554.
- [4] G.E. Poirier, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1117–1127.
- [5] G. Liu, M.B. Salmeron, *Langmuir* 10 (1994) 367–370.
- [6] S. Xu, S.J.N. Cruchon, J.C. Gamo, G.Y. Liu, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 5002–5012.
- [7] J.B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12528–12536.
- [8] J.P. Folkers, P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *Langmuir* 8 (1992) 1330–1341.
- [9] M.T. Cygan, T.D. Dunbar, J.J. Arnold, L.A. Bumm, N.F. Shedlock, T.P. Burgin, L. Jones II, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2721–2732.
- [10] J. Chen, M.A. Reed, C.L. Asplund, A.M. Cassell, M.L. Myrick, A.M. Rawlett, J.M. Tour, P.G. Van Patten, *Appl. Phys. Lett.* 75 (5) (1999) 624.
- [11] V.J. Langlais, R.R. Schlitter, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, J.K. Gimzewski, *Phys. Rev. Lett.* 83 (14) (1999) 2809–2812.
- [12] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, *Science* 280 (1998) 1732.
- [13] N. Camillone III, C.E.D. Chidsey, G. Liu, G. y Scoles, *J. Phys. Chem.* 98 (1993) 3503.
- [14] M. Salmeron, G. Neubauer, A. Folch, M. Tomitori, D.F. Ogletree, P. Sautet, *Langmuir* 9 (1993) 3600–3611.
- [15] T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira, H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11680–11688.
- [16] H. Klein, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet, Ph. Dumas, *Eur. Phys. J. B* 14 (2000) 371–376.
- [17] C.A. Widrig, C.A. Alves, M.D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2805.
- [18] G. Nelles, H. Schönherr, M. Jaschke, H. Wolf, M. Schaub, J. Küther, W. Tremel, E. Bamberg, H. Ringsdorf, H.J. Butt, *Langmuir* 14 (1998) 808–815.
- [19] S. Chiang, *Science* 272 (1996) 1123.
- [20] C. Schönenberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3259–3271.
- [21] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, *Langmuir* 10 (1994) 2853–2856.
- [22] L.G.J. Fokkink, C. Schönenberger, J.A.M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, *Langmuir* 10 (1994) 611–614.
- [23] D. Anselmetti, A. Baratoff, H.J. Güntherhodt, E. Delamar, B. Michel, Ch. Gerber, H. Kang, H. Wolf, *Europhys. Lett.* 27 (5) (1994) 365–370.
- [24] G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science* 272 (1996) 1145–1148.
- [25] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* 13 (1997) 1558–1566.
- [26] R. Yamada, K. Uosaki, *Langmuir* 14 (1998) 855–861.
- [27] E. Barrena, C. Ocal, M. Salmeron, *J. Chem. Phys.* 113 (6) (2000) 1–6.
- [28] L.A. Bumm, J.J. Arnold, T.D. Dunbar, D.L. Allara, P.S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8122–8127.

STM observation of a single diarylethene flickering

N. Battaglini^a, H. Klein^{a,*}, C. Hortholary^b, C. Coudret^b, F. Maurel^c, Ph. Dumas^a

^aCRMC-N, Aix-Marseille Université Faculté des Sciences de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France

^bCEMES, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France

^cITODYS, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France

Abstract

We report the STM observation of single diarylethene derivatives (DD) embedded into alkythiol self-assembled monolayers (SAM) on Au(111). Telegraph noise in the data shows that the molecular conductance oscillates between two states. Comparing our results to the ones obtained by other teams observing conductance flickering with systems in the same geometry, we relate the two observed states to the two isomeric configurations of the molecule under study.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 68.37.Ef; 81.16.Dn; 73.63.–b

Keywords: Scanning tunneling microscopy; Self-assembly; Electronic transport in nanoscale materials and structures

1. Introduction

In the last 30 years, since Aviram's and Ratner's kick off proposal [1], a lot of theoretical and experimental work has been devoted to electron transport through molecules. Among the experimental techniques, scanning tunneling microscopy (STM) and derived techniques are of particular interest while, potentially, they allow access to electron transport studies of single molecules onto surfaces. However, measurements are not straightforward. One critical point is to immobilize the molecule onto the surface. This is often performed by cooling the sample down to cryogenic temperatures [2]. While surface diffusion is then hindered, the observer can peer at a particular molecule for long periods of time. Mechanically controlled break junctions (MCBJ) with molecules trapped at the junction are another way to measure electron transport through nanometer-sized single organic molecules [3–5]. Recently, in an insulating solvent at room temperature, STM has been operated as a MCBJ [6–8]. Although such STM junctions do not last for long, they last long enough to observe conduction through single molecular conduc-

tion channels. This allows an accurate measurement of the conductance of a single molecule by a statistical approach. As far as the time scale is concerned, our approach lies somewhere in between the two above-mentioned techniques, allowing continuous observation of a single molecule for few tens of seconds.

Trapping the molecule in a 2D crystalline SAM hinders the molecule from diffusing on the surface, even at room temperature [9]. Continuous STM observations of a single molecule are then limited by the lateral thermal drift of the microscope (10 pm/s).

The molecules we have been interested in for this study are diarylethene derivative (DD) compounds [10] functionalized at both ends with thioacetyl groups. DD present two conformational isomers (see Fig. 1). The diarylethene moiety is known for its photochromic ability [10,11]. Upon UV irradiation, the molecules photoisomerize in solution from a colorless open form (Fig. 1a) to a blue closed form (Fig. 1b). The reverse isomerization (from the closed to the open form) occurs upon visible irradiation. It is noteworthy that, in solution, DD are bistable molecules. Indeed, thermal interconversion between the two isomers is negligible at room temperature. DD are inserted in an octanethiol (C8) SAM deposited on Au(111) substrates. Beyond the advantage of preventing surface diffusion of

*Corresponding author.

E-mail address: klein@crmcn.univ-mrs.fr (H. Klein).

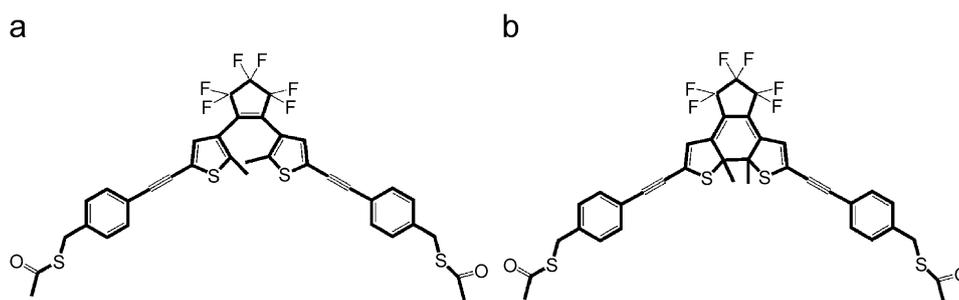


Fig. 1. Schematic representation of the two isomers of the diarylethene derivative under study: (a) open form; (b) closed form. Both are stable at room temperature. Both ends are functionalized by thioacetyl groups for anchorage on the Au(111) surface.

DD, employing a SAM is expected to drive the orientation of the DD molecules embedded by the closely packed C8 chains which backbones are oriented 30° away from the surface normal [12].

The STM observations of single DD presented hereafter demonstrate conductance flickering. The origin of this conductance flickering phenomenon for these bistable organic molecules is discussed.

2. Materials and methods

Substrates are prepared under ultra high vacuum by evaporating gold onto freshly cleaved mica sheets maintained at 680 K (a more detailed description of the substrate preparation can be found elsewhere [9]). The resulting Au(111) surfaces are then immersed overnight in a millimolar dichloromethane solution containing both C8 and open DD isomer. The self-assembly mechanism (see e.g. Ref. [13]) occurring with this kind of systems leads to the formation of molecular 2D crystalline C8 areas. The samples are then rinsed with dichloromethane and dried under a nitrogen flow prior to STM analysis.

The samples are investigated in the dark, under ambient conditions with a customized low-current STM developed on the basis of a commercial instrument. The STM tip is cut with scissors from a 0.25 mm Pt:Ir (80:20) wire. To minimize tip/molecule interactions [14], the junction impedance is typically settled to 300 G Ω (typical conditions: bias 1 V, current 3 pA).

Similarly to what is observed for alkylthiol SAMs on Au(111) surfaces [15], STM images of the samples immersed in the mixed DD:C8 solution show large crystalline 2D phases separated by disordered areas (Fig. 2a). In addition to what is observed for alkylthiol SAMs on Au(111) surfaces, ordered domains of the mixed SAMs exhibit isolated bright features (Fig. 2b).

These bright features are unambiguously different from the defects commonly observed during STM imaging on alkylthiol SAMs [15–17]. We assign these bright features to individual DD molecules.

In order to obtain images that routinely exhibit individual DD such as Fig. 2a, the DD:C8 ratio in solution has to be set to 20:1. The observed relatively low surface density of DD in well ordered areas is assigned to the

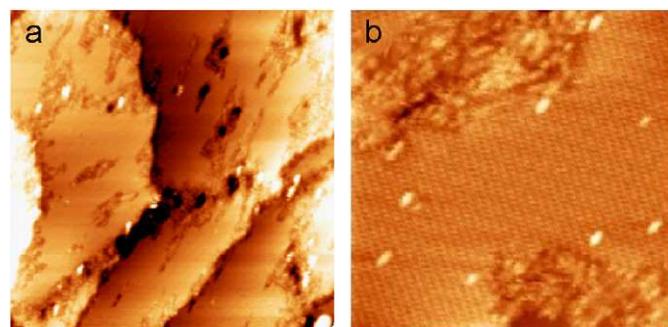


Fig. 2. (a) Low resolution STM image (width = 128 nm, $V_{\text{bias}} = 0.6$ V, $I_{\text{tunnel}} = 3$ pA) illustrating the ordered and disordered areas of a mixed C8/DD SAM on Au(111). Smooth areas: ordered C8 SAM; bright spots: DD bunches in disordered areas. (b) High resolution STM image on the same sample (width = 25.6 nm, $V_{\text{bias}} = 0.6$ V, $I_{\text{tunnel}} = 3$ pA) showing individual DD inserted into a well ordered C8 SAM.

difference in absorption kinetics and to demixion between the DD molecules and the C8 molecules [18].

In the following, we will focus on the individual DD molecules embedded in the 2D crystalline network of C8 and we will disregard the bunches of DD molecules grafted in the disordered areas (see caption of Fig. 2). It is noteworthy that the bright features of Fig. 2b are not so homogenous and that, sometimes, one of them flickers from image to image albeit there is no evidence of tip change. In the next section, we discuss that point.

3. Time-dependent STM measurements

The main observation reported here is the reversible time-dependent STM contrast changes of these individual DD molecules. As stated in the previous paragraph, the shape of the individual molecules is not the same for all DD. Moreover, STM contrast changes while scanning, without noticeable changes in the surrounding area of the molecule.

These changes occur with a time constant of the order of 1 s (data not shown). On one hand, this is too fast to be evidenced by successive STM images because the typical time needed for recording one image in our experimental conditions is 30 s. On the other hand, because of the vertical drift, this is too rare to allow spectroscopic measurement in an open-loop mode. In order to gather

experimental data of these changes of one individual molecule, we developed a specific technique. Within a STM image such as Fig. 2, a single molecule is selected. To register a time-dependent (denoted by t) cross-section, we operate as follows. The fast scan axis (say x) is aligned parallel to the lateral drift direction to minimize its influence. The slow scan axis (y) is disabled. A constant current $z(x, t)$ 2D image is then recorded (Fig. 3), corresponding to a few tens of seconds of successive cross-sections (typically 0.1 s each) of the isolated molecule.

Time profiles as well as histograms of the apparent height of a single DD in constant current mode are extracted from images such as the one shown in Figs. 3 and 4. The low conductivity of the SAM and the instrumental noise restrict the effective range of allowed bias and regulation current to narrow windows. Fig. 4 shows experiments performed at two different biases, 300 and 600 mV. To ensure that contrast changes are not due to experimental artifacts such as tip changes, we have also plotted a similar $z(t)$ profile recorded simultaneously on top of a nearby C8 molecule of the surrounding SAM. From these profiles, two observations can be made:

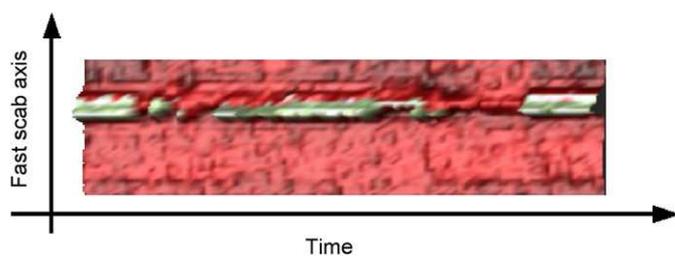


Fig. 3. Typical time-dependent STM profile $z(x, t)$ showing the reversible tunnel contrast changes of a single DD imbedded in a C8 SAM (horizontally: time scale is 16 s; vertically, x length scale is 4 nm; z length (color scale) is 0.5 nm; tunneling conditions are $I_{\text{reg}} = 3$ pA, $V_{\text{bias}} = 0.6$ V). To register such data, the fast scan axis (x) is aligned parallel to the lateral drift direction; the slow scan axis (y) is disabled (see text).

- the contrast changes are related to a “flickering” of the molecule between two defined states separated by an apparent height $\Delta z = 0.1$ nm without contrast changes of the surrounding SAM;
- in the (narrow allowed) range 300–600 mV, and within the experimental noise, the applied bias seems to have an influence upon the relative times spent by the molecule in the “ON” and “OFF” states (as better shown by the histograms) but not on the value of Δz .

4. Discussion

Although the experimental parameters (bias, current, temperature, etc.) could not be varied as widely as ideally expected, and although observing sequentially individual molecules with an ambient STM operated in the pA regime obviously limits the statistics, flickering of the DD molecules was demonstrated and deserves to be discussed in the light of the existing literature.

Time-dependent conductance fluctuations have already been reported and interpreted in different ways. In the following, we discuss three important possible origins of conductance flickering in nano-objects. First we discuss the internal conformation change mechanism which we believe to be the more appropriate to describe our experiments. Then we discuss the possible contact quality change and electrostatic disturbance origins which are also likely to occur.

While studying a terphenyldithiol derivative molecule inserted inside an alkylthiol SAM, Weiss and co-authors [19] observed conductance flickering similar to our observation, though the time constant is typically 1 h. The authors argue for a mechanism based upon internal conformation changes of the molecule. Indeed, qualitatively, when the aromatic cycles of one of their molecules are coplanar, the overlap of the orbitals is much more

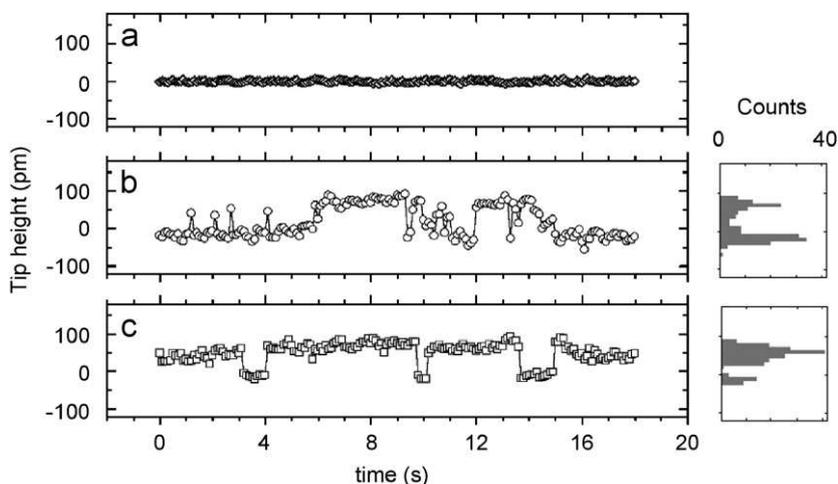


Fig. 4. Time dependent and histograms of STM tip height over a single DD. Data are cross-sections extracted from $z(x, t)$ measurements (such as shown in Fig. 3): (a) cross-section above a neighboring C8 to show the stability of the tip; (b) cross-section above a single DD for a 300 mV bias; (c) cross-section above a single DD for a 600 mV bias.

efficient resulting in a higher conductivity. More quantitatively, it has been shown [20] that the overlap between π orbitals rapidly decays with an increasing dihedral angle between the aromatic moieties. These conformational changes of the polyaromatic molecules studied by the Weiss group lead to the measured STM height contrast related to “ON” and “OFF” states. Actually, our DD molecule is intrinsically bistable as it presents two stable isomers with different optical and electronic properties. Moreover, it is known that this bistability is neither hindered in the solid phase [10,21], nor when DD are grafted onto a gold surface [22]. The switch between the two isomeric forms is conveniently performed by a reversible photochemical process (photoisomerization). In this light assisted mechanism, a 3 eV photon is required to promote the open isomer from the ground state to an excited electronic state. From this excited state, the system can relax into the ground state of one of the two isomers (open or closed).

The energy involved in our tunneling process operating in the dark is much lower than 3 eV. Another mechanism must be at the origin of the flickering behavior of the DD.

The potential energy barrier between the two isomeric forms is much lower than the energy of the photon needed for the photoisomerization. We have estimated this energy barrier height by an *ab initio* calculation [23]. The open and closed forms of diarylethene model as well as the corresponding transition states for thermal ring opening/closing reactions were fully optimized without symmetry restrictions (convergence criteria = 10^{-4}) with the Hartree–Fock method and using the 6–31G(d) basis set [24,25] (HF/6–31G(d) calculations). The Gaussian 94 program [26] was used for all calculations. Vibrational frequencies were calculated at the same level of theory to characterize the optimized structures as a minimum or a first-order saddle point on the potential energy surface (the Hessian matrix revealed a single negative eigenvalue for each transition state).

The energy barrier for ring-closure (cyclization) was found 0.6 eV while the activation energy for cycloreversion is calculated near 0.3 eV. The results are summarized in Fig. 5. These values are fully consistent with the fact that room temperature isomerization by thermal activation is highly improbable. While neither photons (experiments were carried out in the dark) nor thermal activation can explain isomerization, another source of energy must be taken into account. We suggest that the energy required to overcome the potential barrier is brought by the tunneling electrons which carry, in our STM conditions ($I_{\text{reg}} = 3$ pA, V_{bias} ranging from 0.3 to 1 V), each, an energy of the same order of magnitude.

Another explanation for conductance flickering in molecular systems has been proposed by the Lindsay's group [27] which reported reversible tunnel contrast modifications for alkyldithiols embedded into alkythiol SAMs. It is proposed there that geometry changes of the thiol-surface bond affect the quality of the contact and are

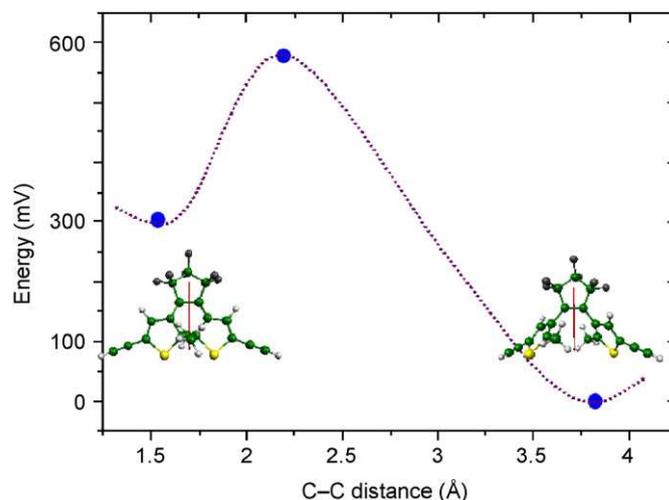


Fig. 5. Energy of the DD molecule vs. the reaction coordinate (C–C distance) extracted from *ab initio* calculations. Configurations are fully optimized without symmetry restrictions (see text for details). The energy barrier for ring-closure (cyclization) was found 0.6 eV while the activation energy for cycloreversion is calculated near 0.3 eV.

responsible of the flickering effect. This possibility is not likely to occur in our system while our studies are deliberately restricted to molecules inserted in well ordered areas, far from grain boundaries of the 2D SAM. The number of degrees of freedom is then reduced. By the way, in our previous studies [14,28], we have never observed such a phenomenon for molecules embedded in an ordered SAM matrix (namely mercapto-undecanol in an octanethiol matrix [28]).

The last mechanism to consider is known as “offset charge” in the field of Coulomb blockade devices. Systems of nanometric size having a very small capacitance are consequently highly sensitive to any electrostatic disturbance. Shall the electrostatic environment of our molecule be modified (e.g. by diffusing species), the energetic positions of the molecular levels, and thus the transport properties, will be. This uncontrollable phenomenon is general and affects either single electron transistors or Coulomb blockade based systems [29,30].

In the “offset charge” mechanism, the fluctuation process, driven by fluctuations of the environment, is expected to be stochastic and uncontrollable. Such a mechanism would therefore be only poorly compatible with the observed bistable fluctuations evidenced in Fig. 4.

As mentioned in the introduction, the newly developed repetitive break junction method is a powerful tool for measuring single molecule resistances. Recently, the results of such measurements on the two isomers of the DD molecule have been published by the Lindsay group [8]. They demonstrate that the conductance of the closed isomer is higher than the conductance of the open isomer. With the time constant of such experiments (few tens of ms) and with the bias they use (always below 0.2 V), they do not observe switching of a single molecule. While it removes the intrinsic limitations of low-current STM, this

technique is, however, the most promising to observe controlled switching of a single molecule either by photon excitation or by voltage pulses to higher bias values.

5. Conclusions

We have shown that individual diarylethene derivatives embedded in an octanethiol SAM matrix flicker, exhibiting reversible bistable conductance fluctuations (labeled “ON” and “OFF”) during STM experiments.

Neither photons (experiments were carried out in the dark) nor thermal activation can explain isomerization. Another source of energy must be taken into account. We make the proposal that the required energy is brought by the hot (few hundreds of meV) tunneling electrons. Our results suggest that the STM tip/sample bias influences the process.

This rises exciting possibilities for controlling the switching process of a single molecule electrically.

References

- [1] A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 277.
- [2] X.H. Qiu, G.V. Nazin, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 196806.
- [3] R.H.M. Smith, Y. Noat, N.D. Lang, M.C. van Hemert, J.M. van Ruitenbeek, *Nature* 419 (2002) 906.
- [4] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 12505.
- [5] D. Dulic, S.J. van der Molen, T. Kudernac, H.T. Jonkman, J.J.D. de Jong, T.N. Bowden, J. van Esch, B.L. Feringa, B.J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 207402.
- [6] B. Xu, N.J. Tao, *Science* 301 (2003) 1222.
- [7] W. Haiss, R.J. Nichols, H. van Zalinge, S.J. Higgins, D. Bethell, D.J. Schiffrin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4330.
- [8] J. He, F. Chen, P.A. Liddell, J. Andréasson, S.D. Straight, D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, J. Li, O.F. Sankey, S.M. Lindsay, *Nanotechnology* 16 (2005) 695.
- [9] H. Klein, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet, Ph. Dumas, *Eur. Phys. J. B* 14 (2000) 371.
- [10] M. Irie, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1685.
- [11] K. Matsuda, M. Irie, *Polyhedron* 20 (2001) 1391.
- [12] A. Ulman, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533.
- [13] G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science* 272 (1996) 1145.
- [14] H. Klein, N. Battaglini, B. Bellini, Ph. Dumas, *Mater. Sci. Eng. C* 19 (2002) 279.
- [15] G.E. Poirier, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1117.
- [16] C. Schonenberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3259.
- [17] L.A. Bumm, J.J. Arnold, L.F. Charles, T.D. Dunbar, D.L. Allara, P.S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8017.
- [18] T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira, H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11680.
- [19] Z.J. Donhauser, B.A. Mantooth, K.F. Kelly, L.A. Bumm, L.D. Monnell, J.J. Stapleton, D.W. Pricem Jr., A.M. Rawlett, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss, *Science* 292 (2001) 2303.
- [20] S. Woitellier, J.P. Launay, C. Joachim, *Chem. Phys.* 131 (1989) 481.
- [21] Q. Chen, T. Hiraga, L. Men, J. Tominaga, N. Atoda, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 776.
- [22] K. Matsuda, M. Ikeda, M. Irie, *Chem. Lett.* 33 (2004) 456.
- [23] Private communication. The details of the calculations performed will be the subject of a separate publication.
- [24] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 66 (1972) 217.
- [25] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., *Gaussian 94, Revision E.1*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [27] G.K. Ramachandran, T.J. Hopson, A.M. Rawlett, L.A. Nagahara, A. Primak, S.M. Lindsay, *Science* 300 (2003) 1413.
- [28] N. Battaglini, H. Klein, Ph. Dumas, C. Moustrou, A. Samat, *Appl. Surf. Sci.* 212–213 (2003) 481.
- [29] D.E. Grupp, T. Zhang, G.J. Dolan, N.S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 186805.
- [30] J. Gautier, *Microelectron. Eng.* 39 (1997) 263.

Annexe B

Publication relative aux contacts atomiques ponctuels

Are conductance plateaus independent events in atomic point contact measurements? A statistical approach

Thomas Leoni, Remi Zoubkoff, Sabrina Homri, Nadine Candoni, Petar Vidakovic, Alain Ranguis, Hubert Klein, Andrés Saúl and Philippe Dumas¹

CINaM-CNRS 3118, Aix-Marseille Université, Faculté de Luminy, Case 913, 13288, Marseille Cedex, France

E-mail: dumas@cinam.univ-mrs.fr

Received 6 May 2008, in final form 18 June 2008

Published 17 July 2008

Online at stacks.iop.org/Nano/19/355401

Abstract

Conductance–elongation curves of gold atomic wires are measured using a scanning tunneling microscope break junction technique at room temperature. Landauer's conductance plateaus are individually identified and statistically analyzed. Both the probabilities to observe and the lengths of the two last plateaus (at conductance values close to $2e^2/h$ and $4e^2/h$) are studied. All results converge to show that the occurrences of these two conductance plateaus on a conductance–elongation curve are statistically independent events.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Nanowires are now considered to be serious candidates for developing future generations of electronic devices. Decreasing the size of objects has revealed new physical phenomena related to electronic, optical, catalytic, thermal and other properties. The understanding of their structure, stability, and electron transport properties is of paramount importance. At the lower size limit such a nanowire can be made of a single molecular chain [1]. Electrical characterization requires one to master the electrodes and to understand their properties at the molecular scale.

The experimental setup needed to observe Landauer [2] conductance plateaus while breaking noble metal contacts is quite simple. It is at the level of an undergraduate laboratory experiment: two metallic wires (Pt is fine), a 1.5 V battery, a series resistor and an oscilloscope with trace memory are enough to observe the phenomena [3]. The two wires are made to vibrate so they get in and out of contact, and therefore the conductance trace exhibits plateaus. These plateaus correspond to ballistic electron transport through nanometric-sized constrictions. It is nevertheless known that all trials are not successful.

However, to get good statistics, thousands of repeated experiments with data acquisition capabilities are preferred to build a conductance histogram [4, 5]. Figure 1 shows such a histogram based on our own measurements, displayed together with two examples of typical conductance–elongation curves.

This type of histogram, widely used in the field, shows that some preferred values of conductance are observed. In the case of gold, these preferred values were shown [6] to be approximately integer multiples of the Landauer conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$, where h is Planck's constant and e is the electron charge.

The mechanically controlled break junction (MCBJ) or scanning tunneling microscopy operated in the break junction regime (STM-BJ) are first choice experimental methods for such conductance studies of metallic nanoconstrictions. Since the early 1990s, simultaneously with an extensive theoretical work [7], the MCBJ and STM-BJ have been used in air [5], in liquids [8, 9] or in vacuum [4, 10]. Direct visualization of the nanocontact has been achieved in transmission electron microscopy [11, 12]. Conductive-AFM has allowed simultaneous measurement of the stiffness and of the conductance of the wire [13]. Electron–phonon interaction [14] and light emission [15] from such nanocontacts have also been reported. Since the beginning, most of the

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.

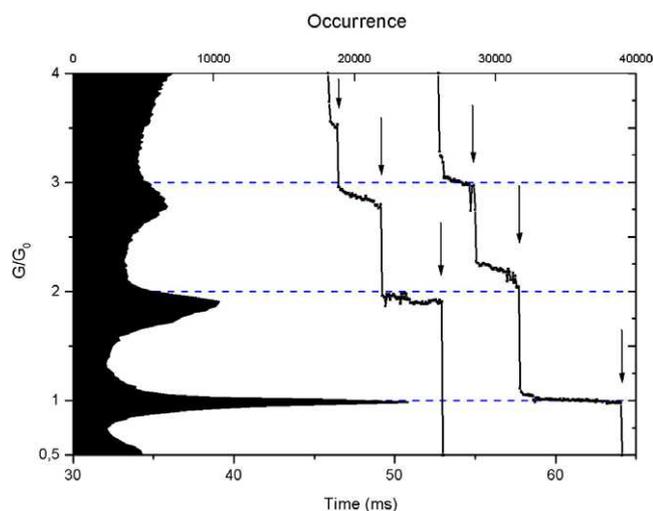


Figure 1. Scaled conductance (vertical axis) cumulated histogram (upper horizontal axis) constructed from 9876 gold break junction curves showing the characteristic peaks close to integer multiples of the Landauer conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$. The longer a plateau the higher its contribution to the cumulative histogram. Two conductance elongation (bottom horizontal axis; the stretching rate is 100 nm s^{-1}) curves are also shown to illustrate the appearance of the plateaus. Room temperature data acquired with an STM-BJ at 70 mV bias.

work has been devoted to metallic junctions [7]. Recently, a new branch has rapidly grown since the publication of the first STM-BJ measurements of single molecule conductance [16].

Conductance histograms exhibiting the above-mentioned characteristic preferential peaks have been obtained both at cryogenic temperatures and at room temperature [17]. While being a powerful statistical tool, such histogram analysis (figure 1) masks subtleties of the data, discarding and hiding important information. For example, it is impossible to detect from a histogram analysis whether the conductance peak at G_0 is due to N plateaus of average length L or due to $N/2$ plateaus of average length $2L$.

2. Experiments

In this paper, we report the development of a new algorithm aimed at statistically analyzing quantities such as the occurrence, the average conductance or the length of individual plateaus. To achieve this, STM-BJ data are first analyzed to identify individual conductance plateaus, separated by abrupt changes of the conductance.

Data were obtained with two home-made STMs and one commercial STM. Despite significant technical differences of the instruments (vibration isolation, drift, stretching speeds) no significant difference was observed in the results. The STMs were operated at room temperature in ultra-high vacuum (10^{-10} mbar range). The commercial instrument (Omicron VT) was customized to meet the specific requirements of the experiment. The high gain in-vacuum I/V converter was short-circuited and replaced by a current limiting resistor (1 k Ω) followed by a low gain I/V converter ($2 \times 10^5 \text{ V A}^{-1}$).

The samples are freshly cleaved mica sheets covered by a 100 nm layer of gold with a preferential [111] orientation. Gold (99.99% purity) is deposited on heated mica sheets by electron beam evaporation under ultra-high vacuum conditions. More details on the gold deposition conditions and resulting properties of gold films can be found elsewhere [18]. After rapid transfer in air, samples are introduced in the STM chamber. Au (or Au-covered, W or Pt-Ir) metallic tips are used for the repeated nano-indentation process.

Break junction data are generated and gathered by an independent dedicated software running on a separate computer driving an input/output acquisition card. Briefly, while the STM regulation loop is maintained off, a saw tooth ramp is summed to the (constant) output of the regulation loop to bring the tip into contact prior to breaking of the junction by pulling the tip away. Conductance data are simultaneously acquired at a rate of 14 kHz. Typically, this sequence lasts a few hundreds of milliseconds. Then the regulation loop is active again for ~ 1 s. This cycle is repeated several thousands of times. While data are being acquired, the software displays each conductance–time curve and updates the above-mentioned conductance histogram (see figure 1). More time-consuming processing, required for advanced statistics, is performed after acquisition.

The first task of the data processing is to identify the conductance plateaus. Conventionally, a plateau is defined as the subset of a conductance elongation curve whose conductance lies between two arbitrary values [19, 20]. However, this approach has limits and we prefer to define a plateau as a series of consecutive points (at least three) limited by two abrupt changes in the conductance curve.

This criterion is quite natural while it corresponds to what our eyes and brains naturally do to identify a plateau. Indeed when looking at conductance–elongation curves of figure 1 the abrupt changes in conductance (marked by downwards arrows) are blindingly obvious. In contrast, it would be difficult to claim that the values of the plateaus' conductance are constant and always close to integer multiple of $2e^2/h$ [19, 21].

Our criterion has the second advantage of not introducing the arbitrariness of an 'expected' conductance. It is not of prime importance for this study; we do not discuss here the case of molecules of unknown conductance channel transmission [22] but the case of gold atomic junctions, known to have a channel transmission close to one. Our criterion sets two thresholds. Abrupt changes in conductivity are associated with a conductivity change larger than $0.15G_0$ within one time step. This corresponds to a decay rate faster than the tunneling decay rate as observed when operating with an STM-BJ or with an MCBJ at high stretching speeds [23]. Plateaus shorter than three consecutive acquisition points ($\sim 200 \mu\text{s}$) are discarded. We have checked that our results are not sensitive to variations of these thresholds.

As a result of this preliminary analysis, each conductance–elongation curve could be associated with a discrete set of plateaus. Each of these plateaus could then be characterized in terms of average conductance, length, slope, fluctuations, etc. Finally, the data could be used for the statistical analysis described below.

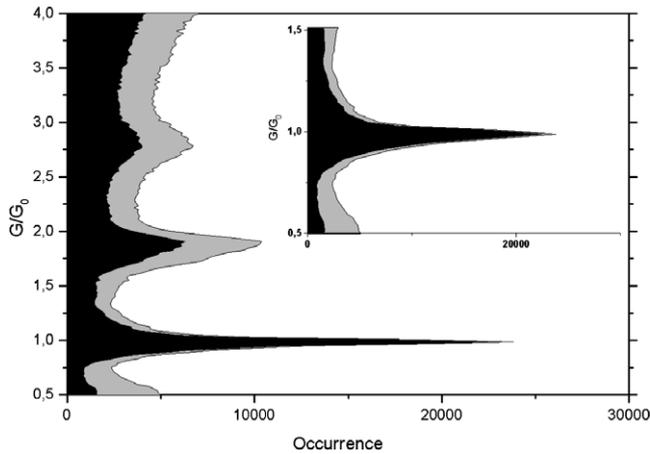


Figure 2. Conductance histograms of the entire set (gray) of data and of the subset (black) of the conductance–elongation curves in which a plateau around $1G_0$ was identified. The inset is a zoom of the $1G_0$ peak for which the two histograms are similar. The small discrepancy clearly visible in the tails of the $1G_0$ peak (but also present at the peak maximum) is mainly due to conductance–elongation curves not exhibiting plateaus between $1.5G_0$ and $0.5G_0$. Such curves do not contribute to the conductance histogram of the subset of data. Note that the histograms significantly differ around $2G_0$.

3. Results and discussion

We are now armed to analyze the results with respect to occurrence or absence of different plateaus and their eventual correlations.

Figure 2 shows two conductance histograms. In addition to the conductance histogram (in gray) of a set of 9876 conductance–elongation curves, the conductance histogram (in black) of the subset of curves in which a plateau of average conductance occurs between 0.5 and $1.5G_0$ is plotted. As expected, the $1G_0$ peaks of both histograms are superimposed. This demonstrates that our analyzing software identifies correctly the events we are interested in. It is, however, noteworthy to observe that the amplitudes of the second peak (near $2G_0$) of both histograms differ significantly. This means that a significant number of conductance–elongation curves exhibit a plateau around $2G_0$ but not around G_0 . The conductance–elongation curves of figure 1 are typical. They were, however, selected to show this effect. We will come back to this point later. While our algorithm conveniently sorts the curves, we can now consider more advanced plateau statistics.

Instead of showing the ‘standard’ conductance histogram, figure 3 shows the histogram of the mean conductance value of the plateaus previously identified. With such a histogram, the length of the plateaus is disregarded. A long or a short plateau with the same average conductance will equally contribute to this histogram. It can be seen that the two types of histogram display similar shapes. This shows that conductance plateaus at $1G_0$ are not longer than conductance plateaus at $1.1G_0$. They are only more frequently observed.

As was stressed above, we now focus on the probabilities to obtain a given plateau within a large set of conductance–elongation curves. Coming back to figure 2, we can now stress that the subset of conductance curves containing a plateau around $1G_0$ represents 61% of the complete data set containing

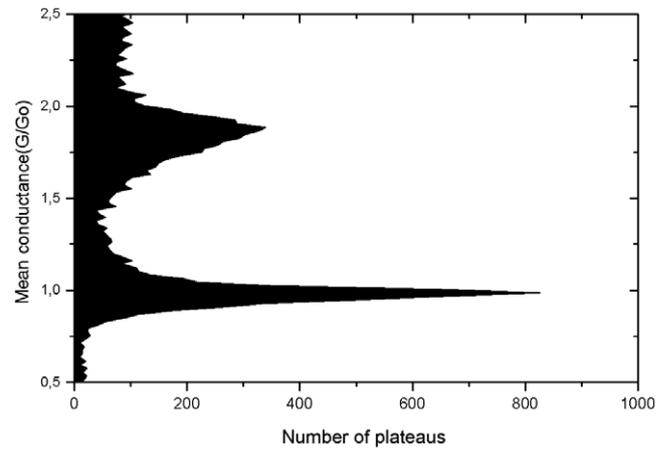


Figure 3. Mean conductance histogram of the plateaus identified by the algorithm described in the text.

Table 1. Comparison of $P_{1\&2}$ (column 4) and $P_1 P_2$ (column 5). Different lines correspond to different experimental conditions (bias, STM, speed, . . .) or number of conductance elongation curves (N_{curves} , column 1) used for the statistical analysis. Data of line 9 were merged regardless of the experimental conditions during acquisition. All the other figures of this paper were plotted with the data corresponding to the first line of this table.

Line	N_{curves}	P_1 (%)	P_2 (%)	$P_{1\&2}$ (%)	$P_1 P_2$ (%)
1	9876	61	65	40	39
2	4938	61	64	41	39
3	4938	56	59	35	33
4	4938	65	70	46	46
5	42775	54	31	17	17
6	42721	63	44	28	28
7	19356	86	70	61	61
8	1250	62	66	43	41
9	114728	63	45	31	29

nearly 10^4 curves. Let us note this probability P_1 . Does this mean that we have six chances out of ten to obtain a plateau around $1G_0$ when we perform a conductance curve? Not quite. Indeed, although we found a similar value (63%) for a dataset (line 9 of table 1) of more than 10^5 curves, we have observed fluctuations of this P_1 value computed from different datasets (see table 1). These fluctuations are the result of the correlation between consecutive conductance–elongation curves. If consecutive conductance–elongation curves were uncorrelated or statistically independent, P_1 values computed from different datasets should be very close to each other, provided each dataset is large enough. To probe the correlation between consecutive conductance–elongation curves, the set of 9876 curves (line 1 of table 1) was separated in two halves. From the first 4938 curves (line 3 of table 1) a P_1 value of 56% is computed, while from the second half (line 4 of table 1) a P_1 value of 65% is computed. The net difference between these two values is very large. It corresponds to eight times the standard deviation. In other words, we cannot assign a $1/\sqrt{N_{\text{curves}}}$ error bar to P_1 . This is why we do not discuss in this article the absolute value of P_1 as some other groups did [12], but the *conditional* probabilities which we consider more reliable.

We now show that *conditional* probabilities which were neglected in the literature contain valuable statistical information. Table 1 shows, for different sets of data, the probability P_1 (P_2) to observe a plateau around $1G_0$ ($2G_0$) together with $P_{1\&2}$, the probability to observe both plateaus on the same conductance–elongation curve.

The last column contains the product $P_1 P_2$. The similarity between $P_{1\&2}$ and $P_1 P_2$ is striking for all the datasets we have investigated. $P_{1\&2} \sim P_1 P_2$ shows that the observation of plateau 1 and the observation of plateau 2 are independent events. When retracting the tip to break the contact, the probability to observe a plateau near $1G_0$ is the same, whether we have observed a plateau around $2G_0$ or not. The breaking mechanism is often described as a sequential breaking of conductance channels by pulling away the contacts until the tunnel regime is reached [24]. In such a case, a correlation between the occurrence of consecutive plateaus is expected. However, this correlation is not observed here.

Another result supports this conclusion. Since, in our analysis, the plateaus are characterized by their average conductance and lengths, the algorithm is adapted to sort the lengths of different plateaus separately. The fact that the lengths of the plateaus are related to the stability of atomic wires may serve, in principle, as an additional insight into complicated processes governing the breaking mechanisms. Taking advantage of the superior mechanical stability of an MCBJ design, a recent publication explores these effects for a wide range of junction stretching speeds [25]. Our experiments, like most STM-BJ experiments, correspond to stretching speeds in the high-speed regime. This is also the regime for which the length of the plateaus is speed independent. The histogram built for the occurrence of different lengths of the plateaus around $1G_0$ is shown in figure 4(a). An exponential decay curve fits the data. The same procedure can be applied to the plateaus around $2G_0$. The length histogram is plotted in figure 4(b), together with the length histogram of the $1G_0$ plateaus.

It is clear that both histograms follow almost indistinguishably the same exponential decay function. Other reported room temperature length histograms exhibit a decay dependence of the probability versus the length [19, 20, 25]. We propose a simple mathematical model that accounts for the exponential decay reported here. The main aim of this simple model is to provide quantitative parameters to characterize and compare the length histograms. It does not claim to describe the physics of the breaking.

Let p be the probability for an atomic wire to break during a time interval dt . The simplest zero-order approximation that can be made is to assume p is proportional only to dt . We thus write

$$p = \frac{dt}{\tau}. \quad (1)$$

Let $P(t)$ be the probability to measure a single monoatomic wire during a time t (proportional to its length). If the wire still exists at time $t + dt$, this means that the wire was existing at time t and did not break during dt . Thus

$$P(t + dt) = P(t)(1 - p). \quad (2)$$

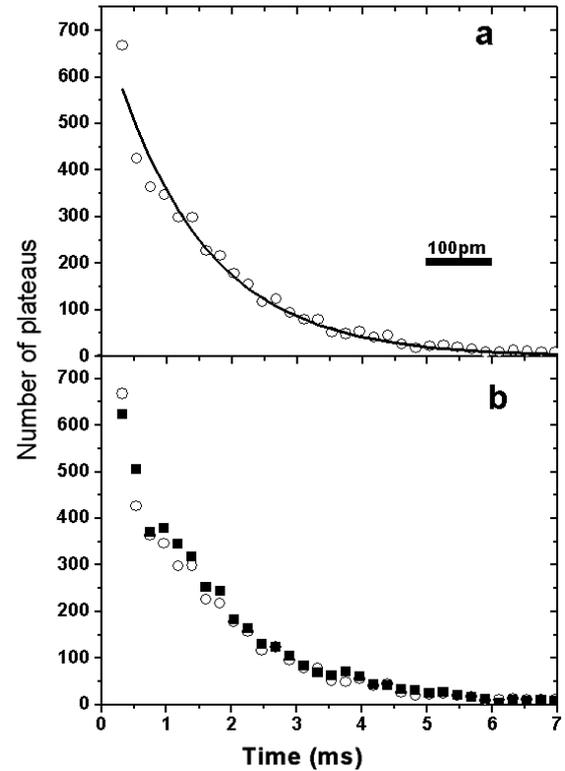


Figure 4. (a) Length histogram (circles) of plateau around $1G_0$. An exponential decay function (solid line) is also plotted. Its time constant is 1.5 ms. (b) Length histogram (squares) of plateau around $2G_0$ together with length histogram (circles) of plateau 1. The decay constant is the same. The 100 pm horizontal bar corresponds to a stretching speed of 100 nm s^{-1} used. The fact that the two histograms resemble each other is only due to the coincidence that $P_1 \sim P_2$ on this set of data. In other words the areas below the histograms are the same.

It is straightforward to show that

$$P(t) = \exp(-t/\tau)/\tau, \quad (3)$$

which corresponds to the shape of the histograms shown in figure 4.

Although the main aim of this paper is to report quantitative statistical data on the conductance plateaus, a more qualitative discussion of the observed phenomena might be useful as a starting point for further research. We have shown above that the two length histograms exhibit the same decay constant (see figure 4(b)). A trivial reason why the lifetime of the contacts might be the same for the two plateaus could have been that the lifetime is limited by external perturbations, which provide the system with enough energy to break the junction. Moreover, random external perturbations would have resulted in a length histogram exhibiting the reported exponential decay form. However, we have checked that the lifetime of the plateaus is indeed the length of the plateaus. Doubling the elongation rate results in dividing the time constant by a factor of two. The scenario involving an external perturbation can thus be ruled out.

In the range of stretching speeds at which we operated the STM-BJ, it is widely admitted [25] that the $1G_0$

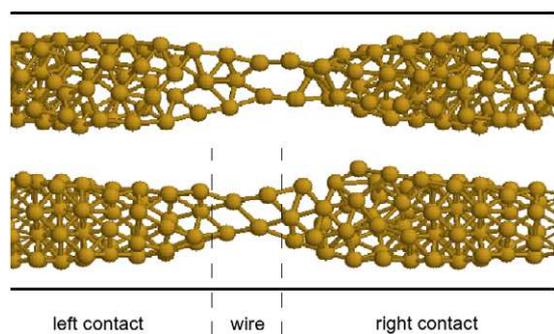


Figure 5. Possible atomic configurations for the $2G_0$ contact calculated by tight-binding molecular dynamics.

nanowire breaks when the force to drag one atom from one of the contacts exceeds the maximum tensile strength of the monoatomic wire. This maximum tensile strength is ca 1.5 nN [26]. The monoatomic wire breaks when both contacts have evolved to stiff enough structures.

The length histogram thus reflects the different initial atomic configurations of the contacts rather than the actual length of the wire. The atomic configurations of the $2G_0$ nanowires are largely unknown. Computer simulations can provide a valuable guide. We have performed tight-binding molecular dynamics simulations to study the stretching and the breaking of the nanojunction [28]². Figure 5 shows two possible atomic configurations of the early stages when the conductance is close to $2G_0$. The atomic structure of the wires is similar to those published by da Silva and co-workers [29]. The upper part of figure 5 exhibits some similarities with two monoatomic wires in parallel. However, the detail of the atomic arrangement in the left/right contacts and in the wire differs (see figure 5). This would suggest a different breaking mechanism for $2G_0$ and $1G_0$ nanowires. Nevertheless, a ca 1.5 nN force change has been experimentally observed when switching from $2G_0$ to $1G_0$: the same value as for breaking the $1G_0$ nanowire [26].

The breaking of the $2G_0$ contact thus seems to obey the same physics as the breaking of the monoatomic wire. Indeed, as illustrated in figure 5, the two contacts and the two transmission channels are always asymmetrical. Thus, one of the two conduction channels is expected to break before the other one with the same lifetime as the lifetime of the $1G_0$ plateau. This could be the explanation for the equality of the two lifetimes.

In such a case, as mentioned above, some correlation between the occurrence of the two plateaus could have been expected. As shown in table 1, this correlation is not observed. It is, however, important to note that the lifetime

² The simulations were performed using a tight-binding total energy method [27] with non-orthogonal spd environment-dependent parameters. The parameterization was obtained by fitting simultaneously band structures and total energies of fcc and bcc crystals. It compares satisfactorily well with the first-principles results for low coordinated systems. The initial structure used for the simulations was an 80-atom elongated system with periodic boundary conditions in the longest direction. To simulate the formation of the wire, the period of the cell was incremented by 0.1 Å every 200 molecular dynamics steps. The temperature was maintained fixed using a Berendsen thermostat.

of the plateau at $1G_0$ might be too short lived to be detected. Following what we explained above for the breaking of the monoatomic nanowire, this is, for instance, likely to occur if the atomic configuration of the two contacts already reaches stiff configurations while stretching the $2G_0$ nanowire. From an energetic point of view, when the $2G_0$ nanowire breaks there is a significant elastic energy release. The order of magnitude is 0.15 eV, estimated assuming a tensile force of ca 1.5 nN [26] and a bond elongation of ca 25 pm [26, 28, 29]. This energy release could be enough for a fast, random redistribution of the remaining atoms in the nanojunction. The system could thus evolve either towards the $1G_0$ contact or directly towards the tunnel regime.

4. Conclusion

Conductance–elongation curves of gold nanocontacts were measured with an STM-BJ technique. By detecting the abrupt changes in the conductance, a statistical analysis allows reliable identification of the plateaus. Tens of thousands of curves, acquired at room temperature, with three different STMs, were analyzed. Focusing on the two last plateaus, respectively around $2G_0$ and $1G_0$, we have shown that their occurrences on a conductance curve are statistically independent events. Length histograms also support this conclusion.

Although somewhat surprising when imagining the motion of atoms while breaking the contact, this result seems robust and was observed in all our experiments. This effect might be due to the elastic energy release when breaking the $2G_0$ plateau. It would be interesting to probe this result with independent data acquired with other apparatus, especially with MCBJs in the low-speed stretching regime where breaking is dominated by the self-breaking mechanism.

Acknowledgments

We thank Roger Morin for his interest and stimulating discussions, and Kheya Sengupta for carefully reading the manuscript.

References

- [1] Lu W and Lieber C M 2007 *Nat. Mater.* **6** 841
- [2] Landauer R 1957 *IBM J. Res.* **1** 223
- [3] Costa-Kramer J L, Garcia N, Garcia-Mochales P and Serena P A 1995 *Surf. Sci.* **342** 1144
- [4] Krans J M, Muller C J, Yanson I K, Govaert T C M, Hesper R and van Ruitenbeek J M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 14721
- [5] Gai Z, He Y, Yu H B and Yang W S 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10425
- [6] Brandbyge M, Schiøtz J, Sørensen M R, Stoltze P, Jacobsen K W, Nørskov J K, Olesen L, Laegsgaard E, Stensgaard I and Besenbacher F 1995 *Phys. Rev. B* **52** 8499
- [7] Agrait N, Yeyati A L and van Ruitenbeek J M 2003 *Phys. Rep.* **377** 81
- [8] Diaz M, Costa-Kramer J L, Escobar A L, Leon N and Correia A 2002 *Nanotechnology* **13** 43
- [9] Huang Z, Chen F, Bennett P A and Tao N J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13225

- [10] Agraït N, Rodrigo J G and Vieira S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12345
- [11] Ohnishi H, Kondo Y and Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [12] Rodrigues V, Fuhrer T and Ugarte D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124
- [13] Rubio-Bollinger G, Bahn S R, Agraït N, Jacobsen K W and Vieira S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 6101
- [14] Agraït N, Untiedt C, Rubio-Bollinger G and Vieira S 2002 *Chem. Phys.* **281** 231
- [15] Downes A, Dumas P and Welland M E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1252
- [16] Xu B Q and Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [17] Sirvent C, Rodrigo J G, Agraït N and Vieira S 1996 *Physica B* **218** 238
- [18] Klein H, Blanc W, Pierrisnard R, Fauquet C and Dumas P 2000 *Eur. Phys. J. B* **14** 371
- [19] Kiguchi M, Konishi T and Murakoshi K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125406
- [20] Itakura K, Yuki K, Kurokawa S, Yasuda H and Sakai A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11163
- [21] Smit R H M, Untiedt C, Rubio-Bollinger G, Segers R C and van Ruitenbeek J M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 6805
- [22] Jang S Y, Reddy P, Majumdar A and Segalman R A 2006 *Nano Lett.* **6** 2362
- [23] Martin C A, Ding D, van de Zant H S J and van Ruitenbeek J M 2008 *New J. Phys.* **10** 065008
- [24] Dreher M, Pauly F, Heurich J, Cuevas J C, Scheer E and Nielaba P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075435
- [25] Tsutsui M, Shoji K, Taniguchi M and Kawai T 2008 *Nano Lett.* **8** 345
- [26] Rubio G, Agraït N and Vieira S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302
- [27] Mehl M J and Papaconstantopoulos D A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4519
- [28] Zoubkoff R and Saúl A 2008 in preparation
- [29] da Silva E Z, Novaes F D, da Silva A J R and Fazzio A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115411

Annexe C

Mouvement moléculaire photoinduit : étude par microscopie à force atomique et modélisation

Le travail de thèse de Boris Bellini s'est inscrit dans le cadre d'un projet européen sur le thème du mouvement moléculaire photo-induit : L IMM, pour Light Induced Molecular Motion ¹. Il repose sur l'étude expérimentale et la modélisation du déplacement de matière induit par l'absorption lumineuse ($\lambda = 473$ nm) de dérivés azobenzènes. Il a été montré que des couches de polymères fonctionnalisés azobenzènes se déforment sous l'effet d'une irradiation lumineuse, et témoignent d'un mouvement de matière des zones éclairées vers les zones sombres. L'origine de ce déplacement de matière est mal comprise, et de nombreux modèles ont été proposés, basés parfois sur des hypothèses contradictoires. Tous s'accordent cependant sur le facteur déclenchant le déplacement : l'isomérisation réversible de la fonction azobenzène.

Ce déplacement de molécules, contrôlé par la lumière, présente un intérêt fondamental et pratique. D'un point de vue fondamental, le mouvement photo-induit est encore mal compris, tant par le mécanisme qui le régit que dans sa nature même : s'agit-il d'un mouvement collectif ou individuel ?

Ce mouvement est cependant mis à profit depuis plus d'une décennie pour la fabrication de réseaux holographiques. D'autres applications sont ambitionnées : le développement des nanotechnologies qui met en œuvre une architecture complexe à des échelles où la manipulation de molécules est délicate, s'enrichirait d'une perspective de contrôle du déplacement à l'aide de lumière.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié le mouvement photo-induit, sur des couches de polymères, ainsi que sur des films constitués de dendrimères. Matériaux chimiquement fonctionnalisés par des groupements azobenzènes. Nous avons démontré le mouvement de matière pour toutes ces molécules, apportant une contribution expérimentale en faveur de l'origine individuelle du mouvement. Ce mouvement se traduit par une texturation des films exposés à un motif lumineux modulé spatialement en intensité ou en polarisation,

1. L IMM, IST-2001-35503, 2002-2007, coordinateur : Pr L. da Cola

qui conduit à la formation de réseaux à la surface des films. Par le biais de mesures AFM *in-situ*², nous avons pu étudier quantitativement la dynamique du déplacement de matière, notamment :

- la vitesse de formation du réseau d'amplitude, en fonction du type de molécules et des paramètres expérimentaux
- le phénomène de saturation lié à la perte d'activité optique des molécules

Nous avons ensuite proposé un modèle pour rendre compte du déplacement photo-induit. Ce modèle repose sur l'idée d'un mouvement individuel de nature probabiliste fondé sur une hypothèse principale : lorsqu'une molécule absorbe de la lumière, la fonction azobenzène peut subir un cycle d'isomérisation réversible de sa forme *cis* à *trans*. Ce cycle d'isomérisation s'accompagne d'un déplacement d'une distance l dans une direction aléatoire³. Le déplacement du chromophore tend à entraîner avec lui le reste de la molécule.

Si un film mince de ces molécules est éclairé avec une lumière d'intensité constante, tous les déplacements individuels vont se compenser. Par contre si la lumière présente un gradient d'intensité, on comprend que les molécules vont se déplacer des zones les plus irradiées vers les zones les plus sombres de la surface.

Moyennant les hypothèses précédentes, nous avons montré que l'équation d'évolution de la surface libre $h(x,t)$ vérifie une équation aux dérivées par tielles du type

$$\frac{\partial h}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} (I(x)(1 - \exp(-\beta h(x,t)))$$

où $I(x)$ représente le profil d'intensité lumineuse, et β le coefficient d'absorption (pouvant dépendre du temps pour tenir compte de l'activité optique finie des molécules) des molécules. D est un paramètre dépendant notamment du libre parcours moyen l , et de l'efficacité quantique d'isomérisation ϕ des molécules. $h(x,t)$ peut-être déterminée analytiquement pour les petits temps, et à saturation.

Si l'on éclaire la surface avec un profil d'intensité du type $I(x) = I_0(1 + \cos(kx))$, la surface évolue morphologiquement pour prendre la forme d'une "tôle ondulée" selon x de période $2\pi/k$.

L'ensemble de ces travaux est synthétisé dans l'article qui suit, publié dans *Journal of Physics : Condensed Matters* en août 2006.

Ce modèle a été confronté aux résultats expérimentaux, et a permis notamment de dégager un ordre de grandeur du pas de déplacement l de quelques nanomètres.

Toutefois, la preuve directe du déplacement individuel photoinduit d'une molécule unique n'a pu être apportée. Il reste donc encore du travail pour identifier les mécanismes en jeu. D'autant plus qu'il a été montré que le mouvement photoinduit pouvait aussi être déclenché en champ proche optique (gradient très important). Dans cette configuration, le mécanisme est fondamentalement différent, puisque la matière converge vers les zones les plus éclairées⁴

2. mesures AFM sur la surface au cours de l'irradiation

3. On peut par la suite affiner le modèle et écrire que la direction de déplacement dépend de la polarisation de la lumière ou de l'orientation de la molécule, mais cela ne change pas l'idée de base.

4. Voir les travaux de nos collègues du LPMC :D. Garrot et al, Appl. Phys. Lett., 94(3), 2008)

Light-induced molecular motion of azobenzene-containing molecules: a random-walk model

B Bellini, J Ackermann, H Klein, Ch Grave, Ph Dumas and V Safarov

Centre de Recherche sur les Mécanismes Cristallins et en Nanomatériaux, CNRS UPR 7251, Associated to Université Aix-Marseille II et Université Aix-Marseille III, Faculté des Sciences de Luminy, Case 901 13288 Marseille, France

Received 21 March 2006, in final form 15 June 2006

Published 4 August 2006

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/18/S1817

Abstract

Since it was first evidenced in 1995, light-induced mass motion in layers of azobenzene-containing molecules has led to diverging interpretations, and it remains partly unexplained. In this paper, we discuss a light-driven random-walk model where moving chromophores drag the molecule to which they are grafted. It consists in a diffusion motion of the azobenzene functions where each random step follows an isomerizing absorption. After a summary of the main characteristics of the motion, we present the hypotheses of the model and we show how it suits the experimental observations reported. In the frame of this model, where each azobenzene function is put in motion by light, we assess the distance over which an azobenzene-containing molecule can be dragged. We also estimate the energetic output of this dragging process. Finally, we discuss the microscopic origin of these molecular motors and we compare it to the model of thermal ratchets introduced by Feynman and extensively resorted to in Biology nowadays.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

In 1995, Rochon *et al* [1] showed that a thin layer of an azobenzene-containing material subjected to a low-intensity modulated blue/green light pattern is significantly altered: an initially flat film at the nanometre scale can reach a corrugation whose amplitude may be up to fifty per cent of the initial thickness. This suggests that the molecules are put in motion upon illumination. The most commonly used set-up to induce mass motion is an interference device with which a sine modulated intensity pattern is cast on a layer at the micron scale. As a result, the free surface is deformed into a surface relief grating, the periodicity of which is equal to that of the interference pattern.

Figure 1 is an AFM image of a surface relief grating inscribed on a PMMA DR1 layer. Ten years after this light-induced motion was evidenced, its origins remain a confused and divisive

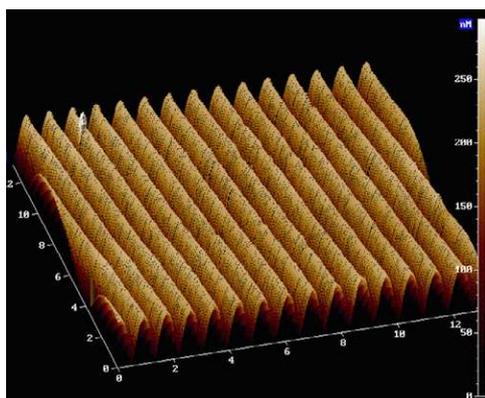


Figure 1. Surface grating inscribed on a PMMA DR1 layer. PMMA DR1 is a polymer which contains azobenzene functions as sides chains.

issue. Several models [2–6] have been developed to account for this phenomenon but all fail to encompass all aspects of it. A major question over this mechanism is to know whether it is a collective or an individual process. Indeed, some view it as a result of interactions between azobenzene moieties while others contend that each azobenzene function is put in motion independently. Beyond its theoretical interest, this question is of major practical importance. Indeed, the possibility of controlling an individual molecule with light opens great perspectives in the context of blooming nanotechnologies. In this paper, we propose an interpretation of this phenomenon in terms of a light-induced individual motion of azobenzene functions. Upon illumination, an azobenzene moiety performs a random-walk motion and drags the polymer to which it is attached. Although still hypothetical, such a molecular locomotive could be a promising tool for the tailoring of molecular architectures, especially for molecular electronics. Following a brief summary of the main experimental features of the light-induced motion, the hypotheses of the random-walk model are presented. Comparing them with the experimental observations allows us to evaluate our model but also to draw geometric and energetic consequences of such an individual motion. In the last section, we discuss the microscopic phenomenon at work and we compare it to the molecular motion based on the thermal ratchet model widely resorted to in Biology.

1. Experimental facts

In this section, referring to both the literature and our experimental results, we draw the main characteristics of the light-induced alterations. Then, more specifically, we stick to the growth dynamics of the surface relief gratings presented above. Detailed presentations of these phenomena may be found in two thorough reviews, one written by Delaire and Nakatani [7] in 2002, and the other by Natanshon and Rochon [8] in 2003 on the physical properties of azobenzene-containing compounds. All the experiments presented below were carried out on layers of azobenzene-containing molecules. The choice of layers as an environment to evidence the light-induced molecular motion may appear paradoxical in a work which presents an interpretation of this phenomenon in terms of an individual motion. However, the study of isolated molecules is quite tricky to achieve. Indeed, preparing samples of isolated azobenzene-containing molecules, referred to as ‘sub-monolayers’ deposited on a substrate, is a difficult task. Indeed, if one wants to observe the motion of single molecules, it is mandatory to find

the appropriate substrate which interacts enough with the molecules to allow for a friction-generated motion which requires a coupling. But the interaction should not be too strong for the molecule not to remain stuck to the substrate. The search for a procedure for the preparation of 'sub-monolayers' and the attempt at observing an individual molecular motion were undertaken in our research team but they have not led to the observation of moving isolated azobenzene-containing molecules yet.

1.1. The main characteristics of the motion

1.1.1. The phenomenon cannot be reduced to a purely thermal effect. First, it is essential to stress that the phenomenon tackled here is not a purely thermal effect. Indeed, since an absorption process is involved, one could argue that the reported surface alterations result from a plasticization of the film. The increase in temperature at the very surface of the layer is estimated by solving the diffusive heat equation in the film regarded as a semi-infinite plane of initially uniform temperature T_0 and the surface of which is exposed to a constant light intensity I_0 . In all calculations that follow, the value we take for the intensity of light I_0 corresponds to our experimental set-up where a 15 mW beam roughly covers an area of 10 mm². From the analytical solution for a semi-finite plane, one can drive the expression of the temperature increase versus time at the very surface of the layer:

$$T(0, t) - T_0 = \frac{2I_0}{\kappa} \sqrt{\frac{\kappa}{\pi\rho c}} t.$$

Thus, we can assess the temperature increase at the surface of the film for intensity I_0 . Besides:

$$\rho = 1.19 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}; \quad c_p = 1.46 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}; \quad \kappa = 200 \text{ W K}^{-1}.$$

After a 1 h exposure in these conditions the temperature reached by the exposed surface is 6 K, which means that the glass temperature of the polymer, which is around 373 K, is far from being reached. Besides, it does not take more than 10 min for the grating to be formed.

1.1.2. Influence of the light intensity gradient on the mass motion. At low intensities, such as those referred to here, it has been extensively shown that matter is flowing from bright areas to darker ones. This is clearly evidenced by exposing a PMMA DR1 layer for 5 min to a 15 mW/10 mm² intensity laser spot. The AFM image in figure 2 shows that matter has moved from the centre of the laser spot, where the intensity of light is the highest, to the less exposed peripheral areas. The migration of matter towards dark areas was first reported by Kumar *et al* [4] by comparing the deformation resulting from a laser spot with various polarization directions. They also shone on a layer a Fresnel half screen diffraction pattern which, not being symmetrical, unlike the interference pattern usually resorted to, enabled them to tell that matter indeed piles up where the intensity of light is at a minimum.

1.1.3. Influence of the light polarization direction on the mass motion. Another point that stresses the originality of the mass motion process reported in this paper is brought about by the role of the polarization of light. As depicted in figure 2, the laser spot which is shone on the PMMA DR1 layer is linearly polarized along the horizontal direction of the picture. Besides, the AFM image displays an accumulation of matter along that direction on both sides of the hole. This suggests that matter was pushed away from bright areas along the polarization direction. The importance of the polarization state is also evidenced by its effect on the grating's building efficiency. Indeed, given a sinusoidal modulated pattern of one micron spaced fringes, whereas a polarization direction perpendicular to the fringes leads to a significant surface relief

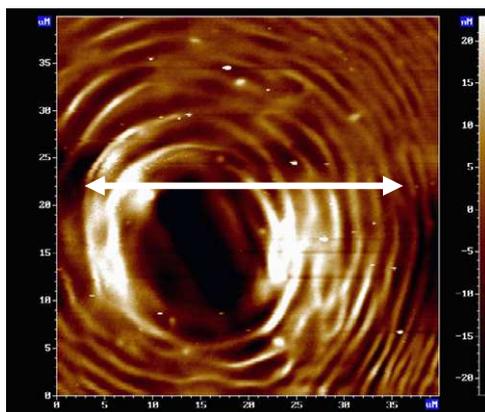


Figure 2. AFM image of a 275 nm thick PMMA DR1 film after a 10 min backside exposure to a 15 mW/10 mm² laser beam linearly polarized along the direction indicated by the white arrow above.

grating, a polarization parallel to the fringes does not induce any noteworthy alteration of the layer. Even more striking, an interference pattern of uniform intensity whose only modulation consists in a periodic rotation of the linear polarization direction leads to a significant surface relief grating. Matter is put in motion by the polarization gradient (see figure 3).

1.1.4. A bulk phenomenon. Some view light-induced deformations of layers as a result of the plasticization of their free surface. However, submitting a film to a laser light either shining directly on the free surface or by the backside, through the glass substrate on which the layer is deposited, leads to a similar alteration of the free surface. This strongly suggests that not only does the surface take part in the mass motion process but the whole bulk as well.

1.1.5. Influence of the type of azobenzene-containing molecules. Most light-induced motion experiments have been carried out on azobenzene-containing polymers. In most cases, the azobenzene function is grafted to the backbone as a side chain. In all cases, a mass motion is reported after exposure to a laser pattern (see figure 4). In all these experiments where a polymer is involved, this light-induced motion could be regarded as a consequence of the orientation of the polymers' main chain.

In order to overrule this assumption, we have turned to non-polymeric azobenzene-containing materials where no main chain may introduce a spurious effect. Among these molecules where no chain is involved, we can mention POPAM dendrimers and Frechet's dendrons. POPAM MO is an arborescence whose periphery consists in methyl orange functions which are bi-substituted azobenzenes (see figure 5).

The group of Professor Vogtle [9] published an article evidencing the formation of a surface relief grating upon illumination of azobenzene-containing dendrimer films. We exposed layers of generation 2, 3 and 4 POPAM MO dendrimers as well as Frechet's dendrons to a modulated intensity pattern similar to the one shone on PMMA DR1. As a result, we obtained surface relief gratings similar to those observed for PMMA layers (see figure 6). Figures 7 and 8 present the surface corrugation observed on the AFM image of a G2MO layer exposed for 5 min to an interference pattern. The intensity is equal to 15 mW/10 mm². Another essential characteristic of the process is that no mass motion is observed for non-substituted azobenzene

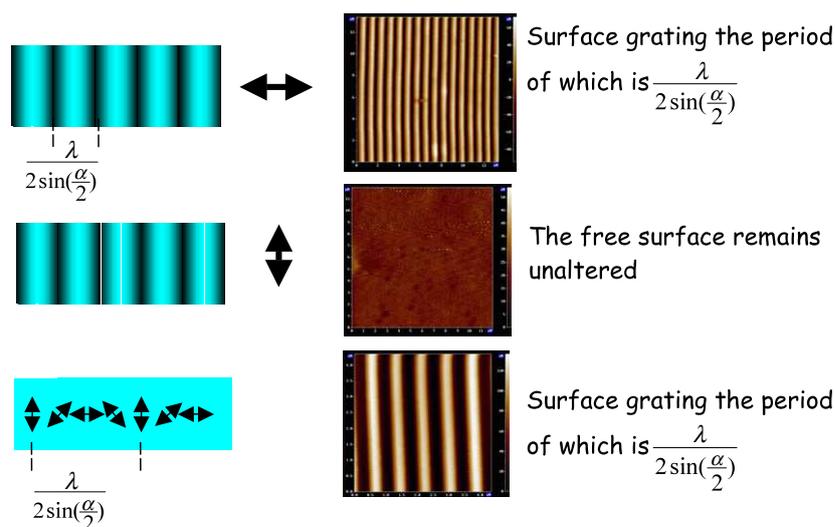


Figure 3. Role of the direction of light polarization. In the first two cases, the intensity of light is modulated and the polarization direction is uniform, as indicated by the dark arrow. In the last case, the intensity of light is uniform and the direction of polarization varies in space, as indicated. The resulting deformation is given by the AFM images on the right.

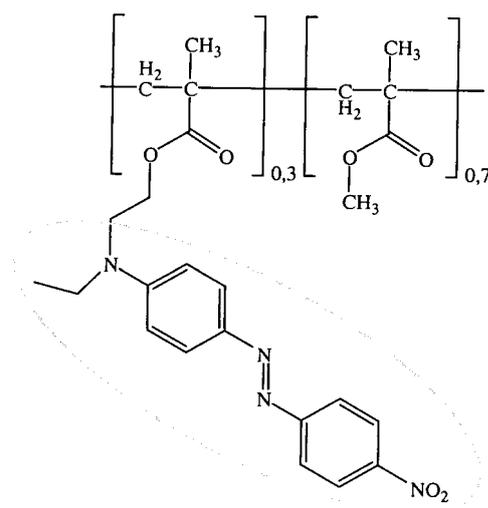


Figure 4. Statistical unit of a PMMA DR1 molecule. The azobenzene function is grafted to the backbone as a side-chain.

functions. A layer of such molecules is not altered upon illumination. In the classification achieved by Rau [10], such bi-substituted functions are referred to as ‘pseudostilbenes’ or ‘push-pull’ systems. The absorption bands of the *trans* to *cis* or to *cis* to *trans* transitions are practically superimposed. So a light of wavelength around 400–500 nm that activates the *trans*–*cis* isomerization also activates the back *cis*–*trans* isomerization. The thermal back isomerization is also much faster for pseudostilbenes. The resulting successive *trans*–*cis*–*trans* isomerization cycles are assumed to play a major role in the mass motion process [8].

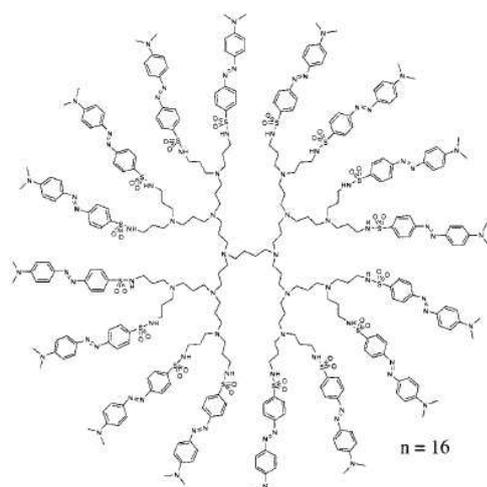


Figure 5. POPAM methyl orange is a third-generation dendrimer with peripheral azobenzenes.

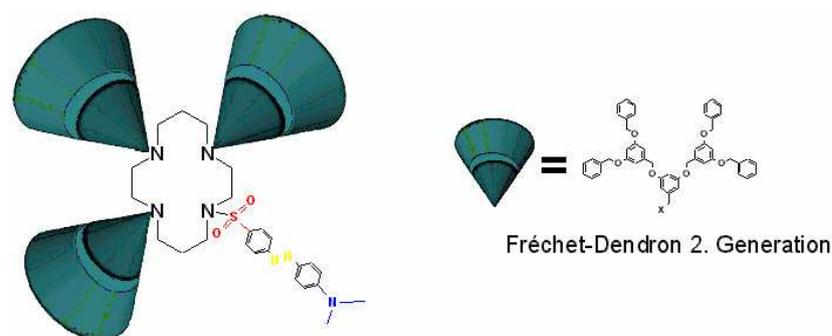


Figure 6. Fréchet's azo-molecule consists of three dendrons and one azobenzene.

1.1.6. A long-lasting deformation. The AFM images show that, for samples simply stored away from dust, the surface deformation remains unaltered after several years. Thus, the surface tension which tends to flatten the surface plays a minor role in the process and will not be taken into account in the model.

1.2. The dynamics of the mass motion

1.2.1. General characteristics of the growth dynamics. In order to follow the light-induced motion in time, we study the evolution of the amplitude of the surface relief grating obtained when layers are exposed to an intensity-modulated interference pattern with a polarization perpendicular to the fringes: $I(x) = 2I_0(1 + \nu \cos Kx)$. As a criterion of the grating's formation, we have retained the absolute value of the amplitude $h_1(x, t)$ which is equal to half of the peak-to-peak amplitude and which is linked to the local thickness of the layer $h(x, t)$ by $h(x, t) = h_0 + h_1(t) \cos Kx$, h_0 being the initial thickness of the film. The evolution of $h(x, t)$ was obtained with an AFM either by measuring after each exposure of given duration

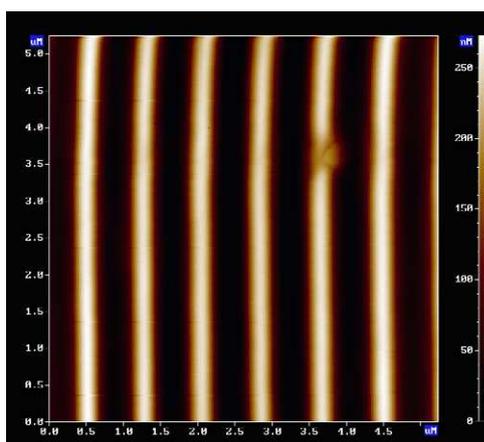


Figure 7. Surface grating obtained on a G2MO layer after a 5 min exposure to a $15 \text{ mW}/10 \text{ mm}^2$ intensity pattern.

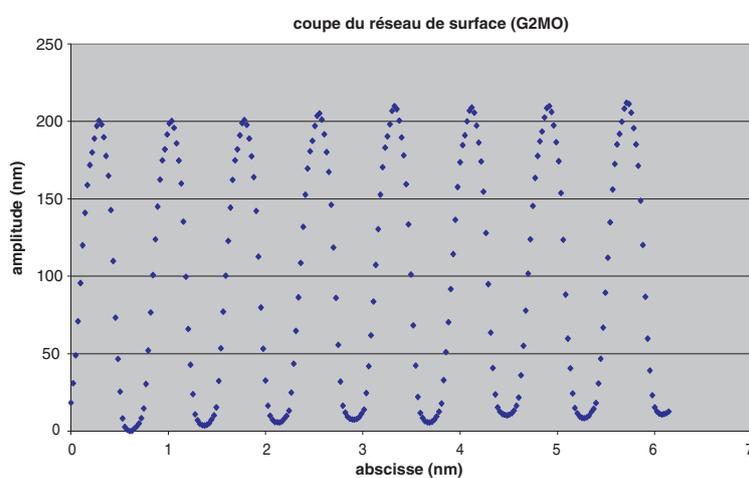


Figure 8. Section evidencing a noteworthy mass motion in G2MO layers. The peak-to-peak amplitude reaches 200 nm.

its effect on the sample or directly by scanning the free surface of the film while the exposure is performed through the backside. In all cases, the dynamics display two parameters.

- A characteristic growth time. In what follows, we shall retain the growth rate at $t = 0$ to develop a quantitative analysis since it better suits the calculations computed below.
- A saturation of the amplitude of the grating. This saturation is reached before the layer is altogether dug down to the substrate since the amplitude at saturation is always inferior to the initial thickness of the sample. The origin of this saturation will be discussed in section 3.2.2 (see figure 9).

1.2.2. Influence of the intensity of light. The initial growth rate is proportional to the average intensity of the pattern to which it is subjected. The saturation amplitude is affected as well

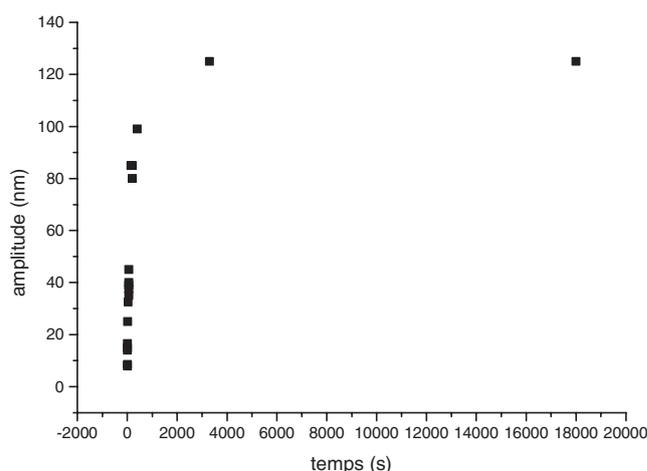


Figure 9. Example of evolution of the amplitude of the surface relief grating versus time.

by the intensity. The table below gives the example of a PMMA DR1 layer of initial thickness $h_0 = 275$ nm.

	$I_0 = 15 \text{ mW}/10 \text{ mm}^2$	$I_0 = 1.5 \text{ mW}/10 \text{ mm}^2$
Initial growth rate	$1 \pm 0.1 \text{ nm s}^{-1}$	$0.11 \pm 0.02 \text{ nm s}^{-1}$
Saturation amplitude	$120 \pm 7 \text{ nm}$	$80 \pm 5 \text{ nm}$

1.2.3. Influence of the thickness of the layer. The initial thickness of the layer influences the growth rate of the amplitude in a sub-linear way.

	$h_0 = 275 \text{ nm}$	$h_0 = 55 \text{ nm}$
Initial growth rate	$1 \pm 0.1 \text{ nm s}^{-1}$	$0.3 \pm 0.05 \text{ nm s}^{-1}$
Saturation amplitude	$120 \pm 7 \text{ nm}$	$30 \pm 4 \text{ nm}$

1.2.4. Influence of the nature of the azobenzene-containing molecule. The nature of the azobenzene-containing compound from which the film is made plays a major role on the characteristic growth time of the film. We study the initial growth rate for various films of similar absorption factor (around 90%) and subjected to an interference pattern of intensity $I_0 = 15 \text{ mW}/10 \text{ mm}^2$. To get a hint as to how efficient the molecular motion is, we report in the table below the nature of the azobenzene-containing molecule, the initial growth rate and the mass of the statistical unit associated to one azobenzene function. The mass is given in equivalent carbon atoms. Further developments on the light-induced behaviour of various materials will be found in an article to be published by Ackermann *et al* [11].

Azobenzene-containing molecule	PMMA DR1	G2MO	Frechet's
Initial growth rate	1 nm s^{-1}	2.5 nm s^{-1}	1 nm s^{-1}
Mass dragged by one AZO function (equivalent number of carbon atoms)	61 C	31 C	155 C

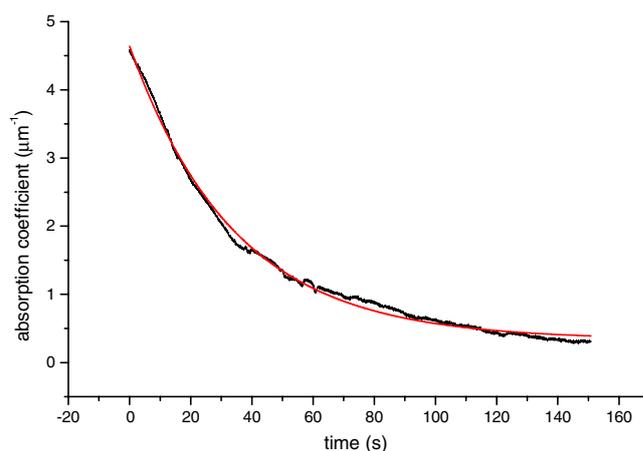


Figure 10. Time evolution of the absorption coefficient $\beta(t)$.

For azobenzene-containing dendrimer films such as G2MO, the formation of the surface relief grating is much faster than for PMMA DR1 layers. Given the last row of the table, we attribute this greater efficiency to the lesser mass dragged by each azobenzene function. The entanglements in the polymer may also account for its lower mobility. More striking, Frechet's molecules layers are put in motion as efficiently as PMMA DR1 ones, whereas the mass associated to one azobenzene function is more than twice as important in this case. One explanation could be that Frechet's molecules are asymmetrical and thus no antagonist solicitations are likely to slow down the motion.

1.3. Decrease of the optical activity of an azobenzene layer exposed to a laser light

The transmittance of a layer of azobenzene-containing molecules increases progressively as it is exposed to a laser light. For instance, for a 275 nm thick PMMA DR1 layer exposed to a laser beam of intensity $I_0 = 15 \text{ mW}/10 \text{ mm}^2$, the transmittance increases first from 30% to 50% in a matter of 2 s. Then, it increases at a much lower rate, and reaches 95% after roughly 40 min. This indicates that azobenzene molecules lose their optical activity and thus progressively fewer and fewer take part in the mass motion process. The fast optical activity loss is reversible. We attribute it to a photo-balance between *trans* and *cis* forms. The slow optical activity loss is irreversible. The area on the sample that was exposed loses its colour. These observations suggest that the molecules are bleached by the laser. Thus, the absorption factor β of the layer should be regarded as time-dependent. Figure 10 gives the evolution of $\beta(t)$ at the very beginning of the exposure deduced from the increase of its transmission properties.

2. Hypotheses and parameters of the model

2.1. Hypotheses of the model

The model presented here is a light-driven random walk as underlined by assumption (A3). In this framework, as detailed below, every time a chromophore undergoes an isomerization cycle upon absorption, it performs a random motion of step l along the polarization direction one way or another. Thus, it performs a one-dimensional random walk.

(A1) When an azobenzene function absorbs a photon, it can undergo, given some quantum efficiency, an isomerization from the stable *trans* form to the *cis* excited form. In a pseudostilbene environment, as it is the case for the materials that we studied, the back isomerization from the *cis* to the *trans* state is activated by the same wavelength so that the azobenzene functions perform *trans–cis–trans* cycles. The back thermal isomerization is also quite fast (less than one second). Each isomerization goes along with a motion of the azobenzene of a distance l .

(A2) This motion of the chromophore tends to drag the molecule to which it is grafted (polymer chain or dendrimer). We consider in the calculation which follows that the volume V dragged by an azobenzene function corresponds to the PMMA DR1 statistical unit to which it belongs or to the fraction of dendrimer to which it is grafted.

For PMMA DR1, we evaluate $V = 1 \text{ nm}^3$.

(A3) The chromophore's shift of l occurs along the polarization direction. It can go either way with the same probability, which means that *it undergoes a one-dimensional random walk*.

(A4) We assume that the azobenzene functions grafted to a given azobenzene-containing molecule are not simultaneously optically activated. Otherwise, simultaneous activations would lead to competing motions since each chromophore is assumed to be equally likely to go one way or other along the polarization direction. The resulting motion of such a 'tug-of-war' would be nil. Indeed, as we shall estimate in section 4, an azobenzene dye is activated every second, which is quite a long time compared to the duration of a *trans–cis* or *cis–trans* isomerization.

(A5) As mentioned in section 1.3, the optical activity of the azobenzene-containing layers decreases when the layers are subjected to light. In the model, the absorption coefficient is a decreasing function of time in order to account for the decreasing amount of molecules which takes part in the motion.

2.2. Parameters of the model

Assumption (A1) enables us to express the number of molecules n_d , per unit volume and per unit time, that are isomerized and thus shifted by l . It is a fraction Φ of the molecules that absorb a photon. This fraction corresponds to the sum of the quantum efficiencies of the *trans* to *cis* and the *cis* to *trans* isomerization process. The expression of the amount of azobenzene n_d put in motion per unit volume and unit time can be found by writing the light intensity decrease undergone by a beam going through a layer of infinitesimal thickness and whose absorption coefficient is β .

$$n_d = \phi\beta \frac{\lambda}{hc} I$$

λ is the wavelength of the incident light, h is Planck's constant and c stands for the speed of light. This means that the amount of molecules n_d which are put in motion is proportional to the local intensity. The quantum efficiency of the process Φ takes into account the quantum yields of *trans* to *cis* and *cis* to *trans* isomerizations. Following Rau [10], we take $\Phi_{trans-cis} = 0.1$ and $\Phi_{cis-trans} = 0.5$ for PMMA DR1, which belongs to the pseudostilbene category. Assuming that all molecules performing *trans–cis* or *cis–trans* isomerization cycles undergo diffusion motion, the resulting quantum efficiency is roughly $\Phi = 0.6$.

So, molecular motions are more likely to occur in areas exposed to high intensities. As a consequence of this illumination gradient, a flux of matter is generated from highly exposed

areas—which are progressively depleted—to darker ones, where the probability of moving is much smaller.

3. Application of the model to thin films and consequences

3.1. Application of the hypotheses: time evolution of the light-induced surface deformation

In order to compare our model to the experimental facts presented in section 1, it is mandatory to bridge the gap between our ‘individual motion’ model and the wealth of experimental results concerning layers, that is to say environments with a large number of molecules. To do so, we apply assumptions (A1)–(A4) to an azobenzene-containing material layer deposited on a glass substrate which we fix at $z = 0$. Assumption (A5) is overlooked at this point. The initial thickness is assumed to be uniform all over the layer. It is equal to h_0 along the z direction. The calculation presented below is computed in the case of a frontside exposed layer. Nevertheless, carrying out the calculation for a backside exposed layer would lead to the same expression. This layer is subjected to a light pattern, the intensity of which is modulated along the x axis, and is exponentially attenuated as light is passing through the layer.

- For a layer that is exposed frontside to the light pattern, that is to say directly exposed and for which the maximum intensity is located at its free surface $z = h$, the light intensity profile writes:

$$I(x, z) = I(x)e^{-\beta(h-z)}$$

where $I(x) = I_0(1 + \nu \cos Kx)$ for two interfering beams polarized perpendicularly to the resulting interference fringes (figure 11). We derive the evolution equation followed by the position $h(x, t)$ along the z axis of the free surface by writing:

- * firstly, the expression for the algebraic flux of molecules $J(x, t)$ from left to right, along the x direction, that crosses the surface of matter located at x ;
- * secondly, the conservation of matter for a slice of arbitrary thickness dx .
- The flux $J(x, t)$ is equal to half of the molecules activated in the portion of the layer comprised between $(x - l)$ and x , located on the left of the surface minus half of the molecules activated in the portion of the layer between x and $(x + l)$, on the right. The molecules which undergo a shift beyond these slices do not reach the surface located at x , given that l is the step of the shift as can be seen in figure 12. Thus, the flux $J(x, t)$ through the surface of matter located at x , the length and the width of which are respectively equal to $h(x, t)$ along the z axis and unitary along the y axis, is

$$J(x, t) = 1/2 \text{ molecule activated between } (x - l) \quad \text{and} \\ x - 1/2 \text{ molecule activated between } x \text{ and } (x + l)$$

$$J(x, t) = \frac{1}{2} \int_0^1 dy \int_{x-l}^x dX \int_0^{h(X,t)} dz \cdot n_v(X, z, t) \\ - \frac{1}{2} \int_0^1 dy \int_x^{x+l} dX \int_0^{h(X,t)} dz \cdot n_v(X, z, t).$$

Integrating over y , assuming that the shift l of the molecules is small compared to the characteristic distance of the variations of intensity along the x axis and using the expression of n_v given above, we get

$$J(x, t) = -l^2 \phi \frac{\lambda}{hc} I_0 \frac{\partial}{\partial x} [(1 + \nu \cos(Kx))(1 - e^{-\beta h(x,t)})].$$

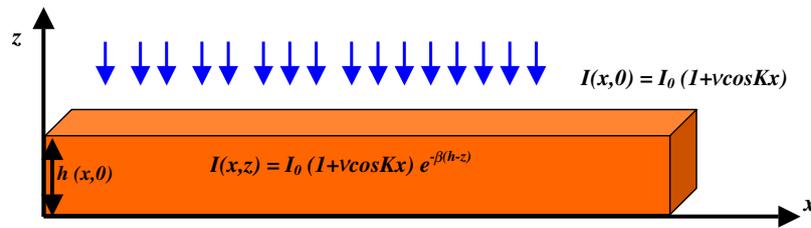


Figure 11. Configuration for a frontside exposed layer.

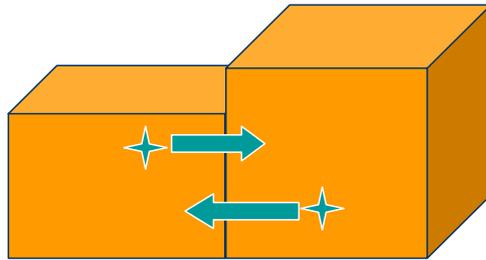


Figure 12. Determination of the molecular flux $J(x, t)$ through the surface located at x . $J(x, t)$ is equal to half of the molecules activated in the volume comprised between $(x - l)$ and x minus half of the molecules activated in the volume comprised between $(x - l)$ and x .

- At this point, we can write the law of conservation of matter for a slice of arbitrary thickness dx , whose height and width are respectively equal to $h(x, t)$ along z and unitary along the y axis.

Assuming the density of polymer to remain constant as the morphological changes occur, we can write the volume conservation between time t and time $t + dt$: $J(x, t)$ being the flux of chromophores, we need to multiply it by the volume V dragged by each chromophore

$$1dx[h(x, t + dt) - h(x, t)] = VJ(x, t)dt - VJ(x + dx, t) dt.$$

Using the expression of $J(x, t)$ that we got above, we can write

$$\frac{\partial h}{\partial t} = l^2 \phi \frac{\lambda}{hc} I_0 V \frac{\partial^2}{\partial x^2} [(1 + v \cos(Kx))(1 - e^{-\beta h(x,t)})].$$

In what follows, we write $D = l^2 \phi \frac{\lambda}{hc} I_0 V$.

3.2. Consequences of the evolution equation

3.2.1. Expected initial growth rate of the surface grating. As displayed by AFM images, at the beginning of its formation the grating has a sinusoidal shape. Besides, the periodicity of the grating is equal to the periodicity of the interference pattern.

So, in these conditions, we can write $h(x, t)$ during the first seconds as

$$h(x, t) = h_0 + h_1(t) \cos(Kx) + \varepsilon(x, t)$$

where $\varepsilon(x, t) \ll h_1(t) \cos(Kx)$.

We can introduce this expression of $h(x, t)$ in the evolution equation and linearize $e^{-\beta h_1(t)}$ since the AFM images also show that the modulation amplitude of the grating in the

first seconds (a few nanometres) is small compared to the penetration depth $\frac{1}{\beta}$ (absorption measurements give 120 nm):

$$\frac{dh_1}{dt} \cos(Kx) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} ((1 + \nu \cos(Kx))(1 - e^{-\beta h_0}(1 - \beta h_1(t) \cos(Kx) + \varepsilon))).$$

An identification of the terms associated to $\cos(Kx)$ gives

$$\frac{dh_1}{dt}(t) = -K^2 D (e^{-\beta h_0} \beta h_1(t) + \nu(1 - e^{-\beta h_0})).$$

However tempting it may be to solve this differential equation, one has to keep in mind that its validity is restricted to short times and cannot be extended to derive an expression of $h_1(t)$ for any time or of the saturation value.

At $t = 0$, the equation gives the expression of the grating's formation rate:

$$\frac{dh_1}{dt}(0) = -K^2 D \nu A$$

where $A = (1 - e^{-\beta h_0})$ is the absorption factor of the initially flat film of thickness h_0 . We note that $\frac{dh_1}{dt}(0) < 0$, which is in accordance with the fact that the layer is depleted in areas where the intensity of light is maximal. Moreover, this expression enables us to compare the initial growth rate of two films differing in the nature of the azobenzene-containing molecule without knowing the absorption coefficient β and the thickness h_0 of the films. One just needs to know the fraction A of the light intensity of wavelength 473 nm that the film initially absorbs. This expression derived from the model assumed in section 2.1 is in accordance with the experimental results presented in section 1.2.2.

- As the experimental initial growth rate, it is proportional to the intensity through the medium of D .
- It also accounts for the sub-linear effect of the initial thickness h_0 .

3.2.2. Origin of the saturation: more than just the diffusion to it. Besides the bleaching process, the light-driven diffusion model could in itself lead to a saturation of the surface relief grating growth. Indeed, one can figure out a situation such that motions in dark and highly populated areas are exactly compensated by motions in depleted zones where a higher light intensity induces more excitations of the chromophores.

However, if we do not take the bleaching process into account, that is if we set β as a constant β_0 , the evolution equation of the free surface $h(x, t)$ admits a saturation only in marginal cases. Indeed, if we assume that the grating amplitude reaches a saturation value $\frac{\partial h}{\partial t} = 0$, the evolution equation leads to a free surface profile which can be written as

$$h_{\text{SAT}}(x) \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1 + \nu \cos Kx}{(1 - C) + \nu \cos Kx} \right)$$

where $\nu \approx 0.85$ and thickness such that $h_0 > 55$ nm and C is a constant of integration. In order for the argument of the logarithm to be positive, only some values of C are possible: $1 - C - \nu > 0$ i.e. $C < 0.15$. The conservation of matter requires that for a space period of span $\frac{2\pi}{K}$, the total volume should be equal to $\int_{-\pi/K}^{\pi/K} h_{\text{SAT}}(x) dx = \frac{2\pi}{K} h_0$. This relationship is compatible with the range of allowed values for C only if the initial thickness of the film is inferior to 70 nm.

However, most of our experiments were carried out on layers much thicker than 70 nm and saturation was observed for all of them. This was also broadly reported by other groups. This means that the diffusion model in itself, without any bleaching process or another phenomenon coming into play, cannot account for the saturation that is observed. Saturation could be viewed

as a consequence of the bleaching process. If we stick to the conservation equation written above, it appears that a smaller absorption coefficient β contained in $h_{\text{SAT}}(x)$ would guarantee compatibility between the conservation of matter and the expression of $h_{\text{SAT}}(x)$ for much bigger values of h_0 . In other words, the partial loss of optical activity of the layer favours the balance of the diffusion process and indirectly could lead to saturation.

Of course, this expression of the saturation value drawn above and used here is not valid anymore for an absorption coefficient β that varies in time but it gives a hint as to how the coupling may work. In addition to that point, the simplistic assumption that the characteristic optical activity lifetime τ is uniform all over the free surface of the sample amounts to underestimating the effect of the bleaching process in time and its coupling to the self-limitation of the diffusion process. Indeed, given that the most illuminated areas—where molecules are more likely to be activated—are also those which are subjected to maximal bleaching effects, the balancing of the flux between brighter, more depleted areas and darker, more populated areas is enhanced by the bleaching process (figure 13).

3.2.3. The model also accounts for the effects of a polarization modulated pattern. As stressed in section 1.1.3, a light pattern of uniform intensity with periodically modulated polarization direction gives a surface relief grating that is similar to those observed when the light intensity is modulated. The diffusion model presented in section 2 accounts for this observation. Let us assume that the intensity is uniform and that the linear polarization direction rotates periodically along the (Ox) axis. Light intensity being uniform, the isomerization probability, thus the probability that a chromophore is put in motion, is the same at a given z all over the sample.

However, the motion of the azobenzene chromophore is assumed to occur along the polarization direction. This way, the direction of the motion also varies periodically along the x axis. On figure 14, we can qualitatively grasp that the effective motion which actually leads to the building of the grating is the one that occurs along the x axis. A quantitative approach based on an effective modulated mean free path $l_x(x)$ along the (Ox) direction injected in the evolution equation leads to the result that we observed experimentally.

4. Characteristics of the light-induced molecular motion

4.1. Estimation of the random-walk step

As stressed in section 1, observing the light-induced motion of isolated molecules is quite tricky. This is why, based on the model developed above, we propose an estimation of the step of the random-walk performed by the chromophore and the distance it crosses during its optical activity lifetime. Equating the theoretical initial growth rate $dh_1(0)/dt$ that we obtained in section 3.2.1 to the experimental value leads to an order of magnitude for the step l of the assumed random-walk. This result is of major importance in the context of our model: is the value of l obviously nonsensical so that it overrules the model? If not, does it leave hope of observing a single molecule motion?

Let us consider a 275 nm thick PMMA DR1 layer, subjected to an interference pattern with a 0.85 μm periodicity and a polarization direction perpendicular to the fringes. In these experimental conditions, the grating growth evolution versus time displays an initial grating growth rate of 1 nm s^{-1} .

In section 3.2.1, we computed the following expression for the initial grating growth:

$$\frac{dh_1}{dt}(0) = -K^2 D \nu A.$$

In the experimental conditions mentioned above, we can estimate the values of ν , K and A .

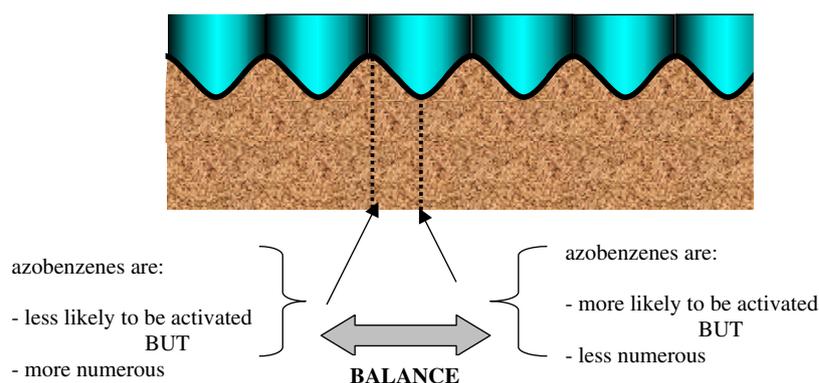


Figure 13. Interpretation of the phenomenon of saturation as the result of the combination of the self-limited diffusion in the film enhanced by the bleaching process.

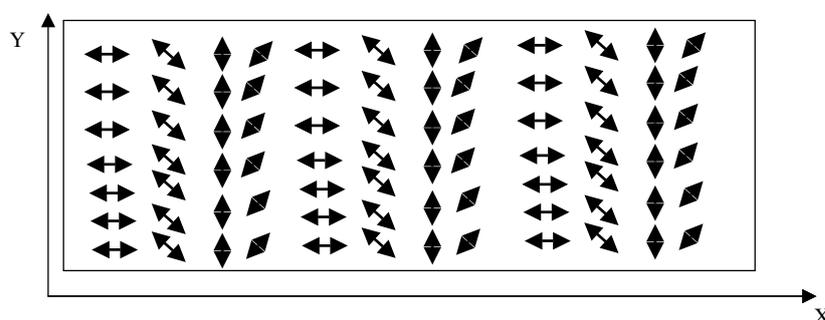


Figure 14. Two counter-propagating waves result in a profile of uniform intensity and modulated polarization direction.

- The $\Lambda = 0.85 \mu\text{m}$ fringe spacing is obtained for a 32° angle between the interfering beams.
- In a p polarization configuration, the visibility factor is $\nu = \cos(32) = 0.85$.
- Concerning the wavenumber $K = 2\pi/\Lambda$, we get $K = 7.5 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$.
- As for the absorption coefficient, the initial absorption resulting from the fast optical activity decrease is $A = 0.75$. This leads to $D \approx 2.5 \times 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-3}$. As defined above, $D = l^2 \phi \frac{\lambda}{hc} I_0 V$, with $\lambda = 473 \text{ nm}$, $hc \approx 2 \times 10^{-25} \text{ kg m}^3 \text{ s}^{-2}$, $I_0 = 1500 \text{ W m}^{-2}$.

Following the second assumption (A2), the volume V which the chromophore drags is the PMMA DR1 elementary statistical unit to which an azobenzene is grafted. We assess the volume V of this elementary unit to be around 1 nm^3 . Thus, we can deduce for the random-walk step $l \approx 1\text{--}2 \text{ nm}$. At first sight, such a value for the mean free path in polymers may seem quite large. However, the motion of polymers drastically differs when the solicitation is small compared to the typical intricacy distance. Nevertheless, the order of magnitude found for l is small compared to the light pattern modulation, which is around $1 \mu\text{m}$. This brings an *a posteriori* justification to the first-order development done above. We shall now use this value of l to discuss the possibility of experimentally observing the motion of an isolated molecule or a group of isolated molecules.

4.2. Distance covered by a chromophore before bleaching

In this section, we assess the distance covered by an azobenzene chromophore before it is bleached. Let us consider a chromophore deposited on a surface with which it can interact. The chromophore is located in the field of a linearly polarized laser whose intensity is equal to 15 mW/10 mm². The polarization direction is collinear to the surface on which the chromophore is deposited.

- In the framework of the model presented above each step l performed by the chromophore is around a 1–2 nm.
- The rate at which a molecule is shifted by a step l can be found out by dividing the number of isomerized molecules by unit volume and by unit time n_d by the density of molecules.

The number of molecules per unit volume and per unit time n_d which undergo diffusion motion is

$$n_d = \phi\beta \frac{\lambda}{hc} I.$$

With the values of the parameters already given above, we calculate $n_d \approx 5 \times 10^{17}$ azobenzene functions moving every second per cubic millimetre. Besides, using the density of PMMA DR1 (1, 1) and given that a statistical unit of PMMA DR1 consists in 30% of DR1 and 70% of PMMA, we calculate that one cubic millimetre contains 10^{18} azobenzene functions. Since we estimated that around $n_d = 5 \times 10^{17}$ azobenzene functions are put in motion every second per cubic millimetre, we can estimate that each azobenzene chromophore undergoes diffusion motion every two seconds. So, after t seconds, the azobenzene chromophore has undergone $N = \frac{t}{2}$ random-walk movements. If we follow assumption (A3), the azobenzene chromophores perform a one-dimensional random walk of mean free path l along the polarization direction. Thus, after N shifts, the azobenzene function has covered a distance equal to \sqrt{Nl} , typical of a random walk. This means that, at time t , the distance covered by the chromophore is $\sqrt{\frac{t}{2}}l$. For a 15 mW/10 mm² intensity linearly polarized laser beam, we have estimated the lifetime activity to be around 40 min, that is to say $T = 2400$ s, as reported in section 1.3. From the value of l computed in section 4.1 and the evaluation of the distance crossed t seconds after the beginning of the exposure, we can assess the distance covered by the azo-chromophore during its optical activity lifetime, considered in that example to be $T = 2400$ s:

$$\text{distance covered during the optical activity lifetime} = \sqrt{\frac{T}{2}}l \approx 100 \text{ nm}.$$

In this framework, the motion of a single molecule before bleaching should be easily observed with an AFM, provided that the interaction with the surface is controlled.

4.3. Energetic output of the light-driven random walk

In our model, one photon of energy 4×10^{-19} J causes a PMMA DR1 unit to move of several nanometres, the mass of one unit being estimated to be equivalent to 61 carbon atoms, that is to say 1.2×10^{-21} g. The energy input per unit mass is 330 J g⁻¹. This can be compared to the conversion of the energy contained in ATP (adenosine triphosphate) into the motion of a kinesin molecule along a microtubule, which is the molecular motion on which are based muscular processes [12]. In this case, a molecule of kinesin of mass 6.5×10^{-19} g performs an eight-nanometre step using the energy contained in one molecule of ATP, which is equal to 5×10^{-20} J. The energy input per unit mass is 0.08 J g⁻¹. This shows that, although noteworthy, the light-dragged mass motion is much less efficient than the kinesin motion.

5. Discussion over the microscopic phenomenon at work

It is somewhat tempting to consider the hypotheses formulated in section 2.1 in the light of the theory of ‘thermal ratchets’ introduced by Feynman in the mid-1960s and later developed by Magnasco [13] as well as by Prost *et al* [14]. In the framework of this theory, a particle is submitted alternatively to two periodic and asymmetrical potentials of periodicity L , or equivalently a particle alternates between two states, thus alternatively undergoing two periodic and asymmetrical potentials.

The possibility of a motion lies on the existence of a space asymmetry of the periodic potential to which each state is subjected. It also requires a time symmetry breaking. Ratchets are systems that combine asymmetry with non-equilibrium processes to generate directed particle flow. This latter is introduced by an optical or a chemical pumping which breaks the balance between the occupation probabilities of the two states. In this framework, thermal fluctuations are turned into work. The model of thermal ratchets describes adequately the behaviour of biological molecular motors such as kinesin. It also shares points in common with the light-driven motion presented in this paper.

Indeed, in both cases the shifting of a particle results from two distinct motions at two different scales: a short distance random motion and a directed motion driven by a long distance space asymmetry. The short range random motion, associated to the isomerization in assumption (A3), is of thermal origin in the thermal ratchet model. As for the long range space asymmetry, which is caused by the light intensity or polarization modulation in our assumptions, it is due to the shape of the periodic potential undergone by the thermal ratchet. Moreover, the motion requires transitions between two states and an energy supply which breaks the population rate of the two levels. However, this model does not provide an altogether suitable description for the light-induced motion of azobenzene-containing materials. A major difference lies in the nature of the small scale motion. As opposed to thermal ratchets, where the small scale motion is the continual thermal agitation, it is only under isomerization that azobenzenes move randomly. Moreover, it is at this point that azobenzenes perform a step whereas thermal ratchets’ steps occur in a directed way. For a thermal ratchet, the load is driven directly by thermal fluctuations and its diffusive motion is rectified by the energy intake and the asymmetric potential profile. As for the motion here, it is a non-corrected random walk, that is to say a much less directional motion. Moreover, there is no physical reason why the interaction potential between the chromophore dipole and the electromagnetic field should be asymmetrical. Even if it were so, it would lead to a micrometric and thus outright nonsensical value for the mean free path l . Indeed, the periodicity of the interaction potential should be that of the electric field, that is to say around $1 \mu\text{m}$. The associated ‘thermal ratchet’ motion should have the same periodicity, which means that the azobenzene chromophore’s step should be around $1 \mu\text{m}$. Nevertheless, we shall retain from this model the necessity of both a space and a time symmetry breaking. Indeed, the motion requires an interaction with its environment, the substrate for instance, that is to say a dissipative process which breaks the time symmetry.

Before concluding, it is important to mention that a model for light-induced motion of individual molecules, which include chromophores, was introduced in 2000 by Porto *et al* [15]. This model proposes basic principles for an engine transforming energy into directed translational or rotational motion at the nanoscale. The approach that we suggest in our paper shares some aspects with the model developed by Porto *et al*. Indeed, it does not require a space asymmetry neither of the moving object nor of the interaction potential with the surface. Moreover, the moving object is, in both cases, likely to drag an inactive cargo. However, this model does not altogether apply to our experimental conditions for several reasons. First, quoting [15]: ‘the approach is based on the transformation of the fed energy to directed motion

through a dynamical competition between the intrinsic lengths of the moving object and the supporting carrier'. An essential point in Porto's model is that the object is made up of N interacting particles linked by bonds whereas in the case of Frechet's moving molecules depicted in figure 6, there is only one active element per moving molecule. Thus, in our model, there is no concept of intrinsic lengths of the moving object. As for the reference made by Porto *et al* to the use of chromophores, it also does not apply to the molecules that we used since in their model the photochromic molecules play the role of bonds controlled by light-induced conformational changes whereas the chromophores are located at the periphery (for POPAM dendrimers), in the side chains (for PMMA DR1) or as a single peripheral moiety (for Frechet's molecules). Besides, in Porto's model, the extension of the molecule, given by the minimum rest length, is of the same order of magnitude as the period of the space potential, whereas in the protocol presented in this paper the period of the intensity pattern which defines the space modulation is $1\ \mu\text{m}$, that is to say around one thousand larger than the extension of the moving object. Finally, if the notion of a space-correlated excitation is common to both cases, the notion of a time-correlated excitation is not an element of our model, the time coherence of the laser being important only for the interference pattern to be large enough.

6. Conclusion and perspectives

The random-walk model discussed here accounts for the light-induced mass motion observed in azobenzene-containing thin films. The value of the step l associated to the random walk found here, 1–2 nm, is quite large. In the context of this model, the bleaching process appears to play a major limiting role. One way to check that assumption would be to work in a bleaching-limiting environment. Working in a high vacuum environment could be a solution, unless the oxidant agents are included in the azobenzene-containing molecule itself. In this case, working at a lower temperature could be an alternative.

Acknowledgments

This work has been achieved through a European collaboration: the LImm (Light Induced Molecular Motion) project financed by the European Union under contract number IST-2001-35503.

We would like to thank all our partners involved in this collaboration and especially Professor F Vögtle and his group from the Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie in Bonn, who provided us with the azobenzene dendrimers which have proved quite helpful in the development of this work.

References

- [1] Rochon P, Batalla E and Natansohn A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 136
- [2] Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R and Ramanujam P S 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 89
- [3] Bublitz D, Helgert M, Fleck B, Wenke L, Hvilsted S and Ramanujam P S 2000 *Appl. Phys. B* **70** 863
- [4] Kumar J, Li L, Liang X L, Kim D Y, Lee T S and Tripathy S K 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2096
- [5] Viswanathan N K, Balasubramanian S, Li L, Kumar J and Tripathy S K 1998 *J. Phys. Chem. B* **72** 2096
- [6] Baldus O and Zilker S 2001 *Appl. Phys. B* **72** 425
- [7] Delaire J A and Nakatani K 2002 *Chem. Rev.* **100** 1817
- [8] Natansohn A and Rochon P 2003 *Chem. Rev.* **102** 4139
- [9] Archut A, Vögtle F, De Cola L, Azzellini G C, Balzani V, Ramanujam P S and Berg R H 1998 *Chem. Eur. J.* **4** 699
- [10] Rau H 1990 Photochemistry of azobenzenes *Photochemistry and Photophysics* vol 2, ed J Rebeck (Boca Raton, FL: CRC Press) p 119

-
- [11] Ackermann J, Bellini B, Klein H, Dumas Ph and Safarov V 2006 in preparation
 - [12] <http://www.proweb.org/kinesin/KinesinMotility.html>
 - [13] Magnasco M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1477
 - [14] Prost J, Chauwin J F, Peliti L and Adjari A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2652
 - [15] Porto M *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6058

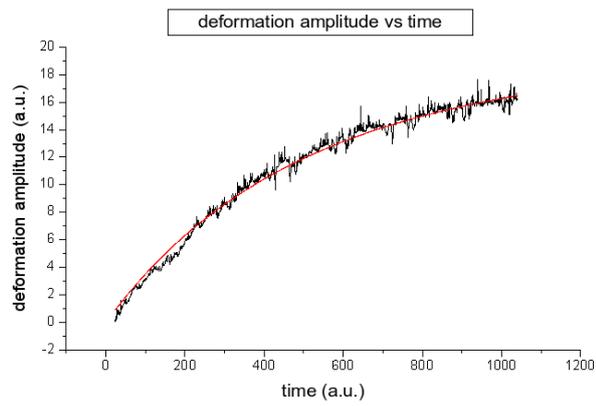


FIGURE C.1 – Evolution temporelle de l'amplitude du réseau formé sur une surface de PMMA-DR1 irradié par un réseau d'interférence ($\lambda = 473$ nm). En trait plein l'évolution prévue par notre modèle.