



Électronique moléculaire : transport dans les nanocassures et les couches moléculaires

Maria Luisa Della Rocca

► To cite this version:

Maria Luisa Della Rocca. Électronique moléculaire : transport dans les nanocassures et les couches moléculaires. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Diderot (Paris 7) Sorbonne Paris Cité, 2017. <tel-01569335>

HAL Id: tel-01569335

<https://hal.science/tel-01569335v1>

Submitted on 26 Jul 2017

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.



HAL Authorization

UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT (PARIS 7) - SORBONNE PARIS CITÉ

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ÎLE DE FRANCE (EDPIF)

LABORATOIRE MATÉRIAUX ET PHÉNOMÈNES QUANTIQUES

HABILITATION À DIRIGER LES RECHERCHES

PRÉSENTÉE PAR

MARIA LUISA DELLA ROCCA

ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE : TRANSPORT DANS LES
NANOCASSURES ET LES COUCHES MOLÉCULAIRES

SOUTENUE LE 04/07/2017

Rapporteurs: ANGELA VASANELLI
VINCENT DERYCKE
PIERRE SENEOR
Examineurs: HERVÉ AUBIN
DOMINIQUE VUILLAUME

À Giulia et Andrea...

CONTENTS

Introduction	1
1 Parcours et activités professionnelles	7
1.1 Curriculum Vitae	7
1.2 Activités d'enseignement	8
1.3 Activités de diffusion de la culture scientifique	9
1.4 Encadrement doctoral et scientifique	9
1.5 Participation aux tâches collectives	11
1.6 Financements sur contrats	12
1.7 Publications dans des revues nationales et internationales avec comité de lecture	13
1.8 Participation à des conférences nationales et internationales	15
2 Transport électronique dans les nanocassures métalliques, structure d'accueil pour une molécule unique	19
2.1 Dispositifs à molécule unique	19
2.2 Processus d'électromigration	23
2.3 Caractérisation électrique des nanocassures	26
2.3.1 Modèles théoriques de transport à travers une nanocassure	26
2.3.2 Résultats expérimentaux	28
2.3.3 Artefacts dans les nanocassures dus aux agrégats métalliques	31
2.4 Fluctuations de conductance dans les nanocassures métalliques	33
2.4.1 Modèles théoriques de fluctuations de conductance pour une nanocassure métallique	34
2.4.2 Résultats expérimentaux	38
3 Effet Kondo à deux niveaux dans les boîtes quantiques ultra-petites à base de nanotubes de carbone	43
3.1 Physique Kondo	43
3.2 Écrantages Kondo non conventionnels	45
3.3 Résultats expérimentaux	50
3.3.1 Fabrication de boîtes quantique à base de nanotubes de carbone monoparoi obtenues par électromigration	50

3.3.2	Diagramme de stabilité d'une boîte quantique ultra petite à base de nanotubes de carbone	51
3.3.3	Preuve expérimentale de l'effet Kondo à <i>deux étapes</i>	53
3.3.4	Loi d'échelle hors-équilibre de l'effet Kondo à <i>deux étapes</i>	55
4	Transport électronique dans les jonctions moléculaires	59
4.1	L'électronique moléculaire	59
4.1.1	Jonctions moléculaires de grande surface	60
4.1.2	Mécanismes de conduction	61
4.2	Transport électronique dans les jonctions moléculaires à base d'oligothiophène .	65
4.2.1	Fonctionnalisation par électro-réduction de sels de diazonium	65
4.2.2	Mesures de transport dans les jonctions à base d'oligothiophène	67
4.2.3	À la frontière entre l'électronique moléculaire et organique	71
5	Interférences quantiques dans les jonctions moléculaires à base d'anthraquinone	75
5.1	Interférences quantiques moléculaires	75
5.1.1	Conjugaison linéaire et croisée	76
5.1.2	Transport cohérent à travers une molécule unique	77
5.1.3	Modèle à deux sites	80
5.2	Observations expérimentales d'interférences quantiques moléculaires	83
5.2.1	État de l'art	83
5.2.2	Interférences quantiques dans des jonctions à base d'anthraquinone à large surface	85
5.2.3	Modèles théoriques liés à une suppression de conductance	86
5.2.4	Comparaison avec les jonctions organiques et inorganiques	90
5.2.5	Interaction électron-phonon et interférences quantiques moléculaires . .	90
5.2.6	Spectroscopie par transport électronique inélastique	94
6	Perspectives	99
	Perspectives	99
6.1	Effet thermoélectrique exalté dans les couches moléculaires à conjugaison croisée	100
6.2	Transistors et interrupteurs moléculaires à effet d'interférences quantiques	103
6.3	Interférences quantiques moléculaires pour la spintronique	105
A	Publications	107
	Bibliography	131

Introduction

Ce manuscrit a l'ambition de résumer mon parcours professionnel des dix dernières années, c'est un travail délicat que j'espère avoir accompli de la manière la plus efficace et claire possible. Sa rédaction a constitué pour moi un moment remarquable de réflexion personnelle autour des sujets de recherche sur lesquels je me suis investie pendant ce temps, et que je souhaite développer dans l'avenir. Je présente ici une synthèse de mes activités depuis mon arrivée au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantique en Septembre 2006 en tant que Maître de Conférences de l'université Paris Diderot, intégrant l'équipe TELEM (Transport Électronique à l'Échelle Moléculaire) dirigée par P. Lafarge.

En tant qu'expérimentatrice en matière condensée, pendant mon parcours je me suis intéressée à l'étude du transport électronique dans les nanostructures et en particulier à travers des couches moléculaires. Plus récemment j'ai focalisé mes intérêts sur le phénomène des interférences quantiques moléculaires et sur l'effet thermoélectrique moléculaire. La motivation commune, à la base de mes travaux de recherche, est de mettre en évidence, de comprendre et d'exploiter les propriétés quantiques du transport dans les nanosystèmes.

Mon parcours scientifique a démarré avec mes études à l'université de Salerno en Italie, où j'ai effectué aussi ma thèse de doctorat en Physique de la matière condensée. Bien que complètement financée par mon université, ma thèse s'est déroulée principalement en France dans le cadre d'une collaboration et conséquente codirection (Prof. A. Cucolo et Dr. M. Aprili). Mon travail a porté sur l'étude des courants spontanés dans des anneaux supraconducteurs interrompus par des jonctions π ferromagnétiques et dans des jonctions $0 - \pi$ ferromagnétiques. Une jonction π est un dispositif réalisé par deux couches de supraconducteurs séparées par une couche ferromagnétique très mince, capable d'établir une différence de phase de la fonction d'onde supraconductrice égale à π à ses bornes. Le couplage π a ses origines dans le comportement oscillatoire de la fonction d'onde supraconductrice lorsqu'on pénètre le long d'un matériau ferromagnétique (F) en proximité avec un supraconducteur (S), sur une distance de l'ordre de la longueur de cohérence. Dans un système S/F/S, selon l'épaisseur de la couche ferromagnétique la fonction d'onde supraconductrice peut changer de signe entre les deux interfaces S/F en donnant lieu à un couplage π . Quand insérée dans une boucle supraconductrice, une telle jonction engendre alors un courant spontané. La jonction en fait induit une différence de phase π sur toute la longueur de la boucle supraconductrice et, en absence de champ magnétique appliqué, un courant spontané soutenant exactement un demi-quantum de flux $\phi_0/2$, est généré dans l'anneau. Pendant ma thèse j'ai réalisé un dispositif capable de mesurer ce courant (DSS – Détecteur de Supercourant Spontané), constitué d'un SQUID dc linéaire (une boucle en Nb interrompue par deux jonctions Josephson) et un anneau supraconducteur (Nb) dans le régime non linéaire interrompu par une jonction π ferromagnétique à base de PdNi, couplés entre eux par une partie commune de leur périmètre. La jonction π génère alors un courant spontané dans l'anneau, qui circule aussi dans le bras en commun avec le SQUID produisant une différence de phase de $\pi/2$ dans celui-ci. En réalisant le SQUID avec une température critique supérieure à celle de l'anneau π , l'évidence expérimentale de la présence du courant spontanée a été alors obtenue par la mesure d'un décalage de $\phi_0/4$ de la figure de diffraction du SQUID à la transition supraconductrice de l'anneau π .

En analogie avec le cas précédent, j'ai réalisé aussi la mesure du supercourant spontané dans une jonction $0 - \pi$, une jonction S/F/S présentant deux épaisseurs de la couche magnétique, l'un à couplage normal (0) et l'autre à couplage π . Le couplage d'une telle jonction à une jonction Josephson ayant une température critique légèrement supérieure par le partage d'une

électrode, a permis aussi dans ce cas de détecter un décalage de $\phi_0/4$ de sa figure de diffraction indicatif d'un courant spontanée dans la jonction $0 - \pi$ soutenant un demi quantum de flux. Cela a été observé en fonction de l'épaisseur de la couche magnétique, révélant la détection d'un courant spontanée que pour les épaisseurs correspondantes à un couplage π [1].

L'expérience de thèse a été sûrement décisive pour la suite, elle m'a permis de connaître un environnement scientifique très riche et stimulant, unique à la physique en région parisienne. Par conséquent après un court séjour post-doctoral au département de Physique de l'université de Salerno, où j'ai participé à la première phase du montage d'une expérience dédiée à la réalisation de détecteurs de photons uniques optiques à base de NbN, j'ai fait le choix de revenir en France. J'ai eu la chance de pouvoir intégrer l'équipe Quantronique au CEA (Saclay) pour un contrat post-doctoral, qui a été autant enrichissant que la période de thèse.

Pendant cette expérience, j'ai travaillé à la mesure de la relation courant-phase $I(\delta, \tau)$ d'un canal de conduction de transmission τ arbitraire couplant deux électrodes supraconductrices. Dans ce contact atomique, le supercourant est porté par des paires d'états liés d'Andreev, dont l'énergie dépend périodiquement de la phase δ , et la relation $I(\delta, \tau)$ change continûment d'un comportement sinusoïdal pour $\tau \rightarrow 0$, à un comportement non-sinusoïdal pour $\tau \rightarrow 1$, avec une discontinuité à $\delta = \pi$. Un contact à un atome entre deux électrodes supraconductrices est un système modèle dans lequel tester ces prédictions, car il n'accommoder qu'un petit nombre de canaux dont on sait mesurer les transmissions, que l'on peut en plus faire varier in-situ. Nous avons mis au point une expérience permettant d'accéder à la relation courant-phase de contacts atomiques de deux façons différentes. Dans un cas, le contact atomique est intégré dans une boucle supraconductrice micrométrique comprenant également une jonction Josephson, pour former un SQUID très asymétrique. Puisque le courant critique (I_0) de cette jonction est dix fois plus grand que celui du contact (i_0), et en plus l'inductance géométrique de la boucle est négligeable (SQUID en régime linéaire), l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la boucle permet d'imposer une différence de phase aux bornes du contact atomique. Dans une première expérience, nous avons réalisé une mesure "directe" de la relation courant-phase par une mesure du courant de "switching" (courant auquel le système passe de l'état non dissipatif $V = 0$, à l'état dissipatif $V \neq 0$) du SQUID en fonction du flux magnétique le traversant. Le switching du dispositif total se produit autour de I_0 , avec des modulations dues au courant critique du contact. La détermination indépendante des canaux de transmissions du contact par l'analyse des caractéristiques courant-tension de la boucle a permis une comparaison de cette mesure "directe" de la relation courant-phase aux prévisions théoriques [2]. L'autre voie explorée pour accéder à la relation constitutive de l'effet Josephson était liée à la mesure de l'inductance non linéaire $L_j(\delta)$ du contact atomique, qui est inversement proportionnelle à la dérivée de la relation courant-phase. Cette mesure a été effectuée par réflectométrie micro-ondes sur un résonateur LC , obtenu en ajoutant une capacité en parallèle à la boucle décrite précédemment. L'inductance du résonateur est égale à la combinaison parallèle de l'inductance de la jonction Josephson et celle du contact atomique. En envoyant un signal micro-onde de faible puissance, nous avons mesuré le signal réfléchi par le dispositif. Le rapport $R = \frac{(Z - Z_0)}{(Z + Z_0)}$ entre le signal envoyé et le signal réfléchi dépend de l'impédance $Z = \sqrt{Lj/C}$ du résonateur et de l'impédance caractéristique $Z_0 = 50 \Omega$ de la ligne de transmission par laquelle sont injectés les micro-ondes. Nous avons donc mesuré le coefficient de réflexion en fonction du flux en bon accord avec les prédictions théoriques.

Embauchée à l'université Paris-Diderot en tant que maître de conférence, j'ai intégré l'équipe

TELEM et depuis je me suis intéressée au transport à travers des systèmes moléculaires.

Initialement, nous avons développé la technique d'électromigration, méthode permettant de réaliser des cassures nanométriques dans un nanofil métallique afin d'y intégrer une molécule unique. Ces nanocassures ont été fabriquées sur des grilles locales pour obtenir une structure de transistor à effet de champ idéale pour accueillir une molécule unique. Bien que nous n'ayons pas pu aboutir au dispositif final, nous avons pu mener une investigation détaillée du transport électronique se réalisant dans les nanocassures en absence de molécule, révélant déjà la nature quantique de ces structures liée à leur petite taille. En particulier nous avons montré que le transport à travers une nanocassure "propre" (en absence de molécule ou agrégats atomiques métalliques) peut être décrit dans le cadre d'un modèle tunnel de jonction planaire et qu'en particulier la méthode d'électromigration induit un changement des propriétés de surface des électrodes métalliques, qui montrent des travaux de sortie fortement réduits [3]. Des fluctuations de conductance dans ces systèmes ont été aussi mises en évidence révélant des effets de cohérence quantique limités par la taille des nanofils métalliques où la nanocassure est réalisée [4]. Nous avons aussi pu démontrer statistiquement comment des artefacts liés à des agrégats d'atomes métalliques peuvent complètement simuler le comportement d'une molécule unique, avec des signatures expérimentales (blocage de Coulomb, effet Kondo) caractérisées par des échelles d'énergie très comparables [5], confirmant la difficulté liée à la réalisation d'un transistor à molécule unique. Bien que beaucoup de travaux en littérature ont atteint cet objectif de manière statistique, une réelle maîtrise de tels dispositifs reste encore le "rêve" de l'électronique moléculaire. L'ensemble de ce travail a été l'objet de la thèse de A. Mangin en 2009 et a été réalisé avec A. Anthore.

Face à la difficulté de réussir à intégrer une molécule unique dans nos dispositifs, dans la suite nous avons essayé d'inverser notre point de vue: plus qu'adapter la taille de la structure d'accueil à l'objet nanométrique d'intérêt, nous avons adapté une "macro"-molécule à une cassure nanométrique. Les structures carbonées, telles que le graphène, les nanotubes de carbone, représentent des exemples extraordinaires de molécules dont une dimension au moins est plus facilement manipulable expérimentalement. Nous avons alors optimisé la procédure d'électromigration d'un nanofil métallique déposé sur un nanotube de carbone monoparois (SWCNT) semiconducteur, dans le but de réaliser une boîte quantique ultra-petite à base de SWCNT. La procédure d'électromigration s'est révélée possible dans ces conditions et a abouti à des boîtes quantiques de taille nanométrique ($\leq 30\text{ nm}$) dont le régime de couplage aux électrodes peut être contrôlé par une tension de grille. En particulier nous avons pu observer statistiquement dans un régime de couplage fort, l'occurrence d'un effet Kondo exotique, dit "en deux étapes", pour lequel un état de charge pair ou un spin entier localisé sur la boîte peuvent être écrantés avec des échelles d'énergie différentes [6]. Ce travail a été l'objet de la thèse de P. Petit en 2014 que j'ai co-encadrée.

Mon intérêt scientifique s'est après retourné vers les jonctions moléculaires de large surface. En collaborant avec l'équipe NEC (NanoElectroChimie) du laboratoire ITODYS, nous avons mis au point une procédure de fabrication de jonctions planaires à base de couches moléculaires greffées de manière covalente sur une des électrodes de la jonction. Bien que l'on parle dans ce cas de jonctions micrométriques, la taille de ces dispositifs reste nanométrique dans la direction du transport électronique, qui se fait le long des chaînes moléculaires formées pendant la procédure de greffage. De tels dispositifs ont l'avantage d'être de réalisation relativement simple et compatible CMOS, mais à cause du grand nombre de molécules participant au transport électronique, l'information relative à la molécule unique est perdue et des signatures de

transport électronique collectif, relatif à l'ensemble du système, peuvent émerger. Dans ce contexte je me suis intéressée en particulier aux mécanismes de transport à travers des couches fines d'oligothiophène, molécule connue en électrochimie pour avoir un comportement de type semiconducteur dopable en trous. L'étude des caractéristiques de transport de telles jonctions en fonction de la température et de l'épaisseur de la couche moléculaire a permis de mettre en évidence l'importance des propriétés d'interface et d'avancer des hypothèses sur les mécanismes de transport entrant en jeu [7,8].

Plus récemment j'ai focalisé mon attention sur le transport électronique à travers des couches fines d'antraquinone, molécule pouvant abriter un phénomène d'interférences quantiques électroniques destructives. En physique mésoscopique il est bien connu que quand la cohérence de phase de la fonction d'onde électronique est préservée dans un circuit, la topologie du circuit influence fortement les propriétés de transport et plusieurs trajectoires électroniques peuvent interférer. En principe cela est possible aussi au niveau moléculaire, les molécules organiques à conjugaison croisée peuvent se comporter comme des interféromètres quantiques. Différents chemins à travers les orbitales moléculaires localisées sont responsables d'un effet d'interférences destructives se manifestant par une suppression de la transmission électronique. Ce sujet a été bien discuté théoriquement pour le cas de la molécule unique (benzène méta, antharquinone,...) plus simple à traiter, mais il n'avait jamais été testé dans le cas d'une couche fine de chaînes moléculaires, pour lesquelles des prédictions encourageantes existaient. Nous avons donc pu mettre en évidence expérimentalement des signatures d'interférences quantiques destructives dans des couches de antharquinone englobées dans des jonctions planaires par greffage covalent [9]. Nous avons aussi étudié la décohérence liée à l'interaction électron-phonon particulièrement intense dans ces jonctions [10,11]. Cette thématique a été le sujet de la thèse de C. Bessis en 2016 que j'ai codirigée. Il s'agit d'un thème de recherche en plein essor dans la communauté de l'électronique moléculaire pour lequel beaucoup de questions restent encore inexplorées, en conséquence cela constitue le socle sur lequel je compte développer aussi de nouvelles expériences.

A côté de mon activité de recherche, depuis mon arrivée au laboratoire MPQ j'assure plusieurs tâches au sein du laboratoire, en particulier celle de directrice adjointe depuis trois ans. Mon emploi à l'université en tant que maître de conférences consiste évidemment aussi à contribuer à la transmission des connaissances aux étudiants dans leur parcours de formation. Depuis mon recrutement, j'ai effectué ma charge d'enseignement autour des disciplines dans mon champs d'expertise, telles que les nanosciences, la physique quantique, la matière condensée, l'électronique.

Pour chaque enseignement effectué, j'ai pu apporter ma contribution. J'ai participé à l'élaboration de nouveaux travaux dirigés (L3, M1) pour plusieurs enseignements. A titre d'exemple, j'ai élaboré des nouveaux TD pour les cours d'électronique (prepa ENSI) et d'Électricité (ISUPFERE), j'ai contribué aux TD de l'enseignement de Nanosciences et, à l'occasion de la mise en place des nouvelles maquettes d'enseignement pour la rentrée 2014/2015, j'ai participé à la réorganisation et adaptation des TD de Physique Quantique à un public d'étudiants plus hétérogène, englobant les étudiants du parcours Magistère et du parcours Physique de la Matière et ses Applications. À la même occasion, j'ai pu participer à la mise en place des TP de Matière Condensée (M1), pour lesquels je me suis chargée de l'organisation de deux TP relatifs à la mesure de l'effet Hall et de l'énergie de gap de matériaux semi-conducteurs connus. Dans le cadre de l'enseignement des Projets Expérimentaux en Nanosciences du Master Dispositifs Quantiques (M2), inspirée par mes activités de recherche, j'ai introduit un pro-

jet relatif aux jonctions moléculaires visant la réalisation d'une diode moléculaire. Dans le cadre des projets de Nanosciences pour la Formation Inter-universitaire de Paris (FIP) (L3), sur lesquels je me suis investie pendant 3 ans, j'ai pu proposer plusieurs projets autour des nanosciences, tels que l'étude des propriétés structurales et électriques de nanotubes de carbone multiparois, la formation de cassures nanométriques par électromigration et l'étude de leur propriétés de transport, la réalisation de nanolithographie par microscopie à force atomique, l'étude du transport dans des jonctions moléculaires. Dernièrement j'ai pu contribuer aussi à la mise en place de projets expérimentaux pour les étudiants du Master "Concepts fondamentaux de la physique" (parcours matière condensée) autour des Nanosciences (absorption de puits quantique, μ -photoluminescence de boîtes quantiques).

Les cours dont je me suis chargée, en particulier le cours d'électronique au niveau L2 et de Nanosciences au niveau M1, m'ont permis aussi d'assumer la responsabilité d'une équipe pédagogique d'une dizaine de personnes.

Après cette introduction résumant brièvement mon parcours, dans la suite du manuscrit je présenterai mon curriculum vitae détaillé et les principales activités de recherche développées à MPQ depuis dix ans. Le manuscrit se terminera avec une vision des travaux que je souhaite développer dans la suite de ma carrière.

- CHAPTER 1 -

PARCOURS ET ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES

1.1 CURRICULUM VITAE

Maria Luisa Della Rocca,
née le 29 Octobre 1976 à Salerne (Italie)
2 enfants
Établissement d'affectation: UFR de Physique, Université Paris Diderot - Paris 7
Unité de recherche: Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques
Université Paris Diderot-Paris7
Bât. Condorcet, 10 rue Alice Domon et Léonie Duquet, 75205 Paris CEDEX 13

Carrière professionnelle

- Janvier 2013 / Septembre 2013 : congé de maternité suivi par 3 mois de congé parental.
- Octobre 2010 / Mars 2011 : congé de maternité.
- Septembre 2009 / Mars 2010 : délégation au CNRS.
- Septembre 2008 / Mars 2009 : délégation au CNRS.
- Depuis Septembre 2006 : Maître de Conférence à l'Université Paris Diderot - Paris 7, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques.
- Mars 2005/ Juin 2006 : Contrat post doctoral sur le projet "Relation courant-phase dans les contacts atomiques supraconducteurs", au sein de l'équipe Quantronique, SPEC,CEA-Saclay - 91191 Gif sur Yvette (France).
- Aout 2004/ Mars 2005 : Contrat post doctoral sur le projet "DéTECTEURS en NbN" au sein de l'équipe SPNM, Département de Physique "E.R. Caianiello", Université de Salerno (Italie).

Formation

- Septembre 2002 / Juin 2004 : Collaboration avec le Dr. Marco Aprili dans le cadre du projet de thèse à l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielle (ESPCI), Paris (France).
- Janvier 2001 / Mars 2004 : Doctorat en Physique, titre de la thèse "Supercourant spontanées dans les anneaux supraconducteurs π ". Directeurs de thèse: Prof. AnnaMaria Cucolo, Dr. Marco Aprili. Département de Physique "E.R. Caianiello", Université de Salerno (Italie).
- Avril 2002 : Stage d'un mois sur le projet "Technique de spectroscopie par pointe de contact sur multicouches et bicouches de Nb/CuMn" sous la supervision du Prof. Peter Samuely à l'Institut de Physique Expérimentale de Kosice (Slovaquie).
- Novembre 2000 : Stage M2 (équivalent) en Physique de la Matière Condensée sur le projet "Réalisation et caractérisation de jonctions tunnel à base de multicouches de Nb/CuMn", Département de Physique "E.R. Caianiello", Université de Salerno (Italie).
- Novembre 1995 / Novembre 1999 : L3-M1 (équivalent) en Physique à Université de Salerno (Italie).

1.2 ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT

Cours:

- Nanosciences, niveau M1
- Introduction à l'électronique, niveau L2
- Introduction aux techniques de salle blanche (module du cours Fundamentals of Nanostructures), niveau M2, Master International Concepts Fondamentaux de la Physique (ICFP) (parcours Physique de la Matière Condensée)
- Électronique, niveau L2, Prépa ENSI (préparation aux concours d'écoles d'ingénieurs réservés aux universitaires)
- Électricité, formation continue ISUPFERE (Institut SUPérieur Fluides, énergie, Réseaux, Environnement)

TD:

- Physique Quantique, niveau L3, parcours Physique de la Matière et ses Applications (PMA) et parcours Magistère (MAG).
- Nanosciences, niveau M1
- Physique du Solide, niveau L3 Pro, Analyse des Matériaux
- Introduction à l'électronique, niveau L2 et Prépa ENSI
- Électricité, formation continue ISUPFERE

TP:

- Projets expérimentaux des Nanosciences, niveau M2, Master Dispositifs Quantiques (DQ)

- Projets de salle blanche (module du cours Fundamentals of Nanostructures), niveau M2, Master ICFP
- Matière Condensée, niveau M1
- Nanosciences, niveau M1
- Projets de Nanosciences, niveau L3, Formation Inter-universitaire de Paris (FIP)
- Introduction à la microscopie électronique, niveau L3 Pro, Analyse des Matériaux
- Électronique, formation ISUPFERE

1.3 ACTIVITÉS DE DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE

- Organisation d'un stand "Un chercheur une manip" (1C1M) au Palais de la Découverte sur le thème des nanosciences et de la microscopie à force atomique (AFM) (Septembre 2016 - Février 2017).
- Séminaire "Les Nanosciences...l'aventure de l'infiniment petit!", Lycée Voltaire, Paris 11ème, dans le cadre du projet de divulgation scientifique "Regard sur les Nanosciences", organisé par le DIM NanoK en collaboration avec l'association "Les Petits débrouillards" (Janvier 2016).
- Séminaire "Les Nanosciences...l'aventure de l'infiniment petit!", Lycée Colbert, Paris 10ème, dans le cadre du même projet "Regards sur les Nanosciences" (Janvier 2015).
- Accueil d'une classe de lycée en visite au laboratoire MPQ dans le cadre du projet "Regards sur les Nanosciences" (Mars 2015).
- Cours "Concevoir et observer les nanomatériaux" dans le cadre de l'Université Ouverte organisé par l'Université Paris Diderot (Mai 2015).
- Accueil des élèves du cours de l'Université Ouverte pour la découverte de la salle blanche et des activités de recherche sur les Nanosciences du laboratoire MPQ (Mai 2015).
- Accueil d'un binôme d'étudiants de lycée dans le cadre d'un stage de découverte de la recherche (un jour/semaine pendant 6 semaines) (Mars-Avril 2012)
- Séminaire "Transistor à molécule unique" pour les étudiants de niveau L3 et M1, UFR Physique, Université Paris Diderot (Avril 2009).
- Séminaire "Électronique dans des molécules : les nanosciences pour les transistors de demain", dans le cadre d'une rencontre entre l'UFR Physique de l'Université Paris Diderot et des représentants d'entreprise (Novembre 2008).

1.4 ENCADREMENT DOCTORAL ET SCIENTIFIQUE

Mon investissement dans l'encadrement doctoral et dans la recherche m'ont permis d'obtenir la prime PEDR (Prime d'Encadrement Doctorale et de Recherche) depuis Octobre 2015.

Encadrement de thèses en cours

- Chloé Salhani (co-encadrement), thèse débutée en Octobre 2016.
Sujet : "Effets thermoélectriques dans les jonctions moléculaires".

Encadrement de thèses soutenues

- Charlotte Bessis (co-direction), thèse soutenue le 24/11/2016 à l'Université Paris Diderot - Paris 7. Composition du jury : L. Patrone (rapporteur), S. Lefant (rapporteur), A. Shukla, M. Goffman, C. Goupil, J.-C. Lacroix, M. L. Della Rocca, P. Lafarge.
Sujet : "Étude des interférences quantiques et des effets thermoélectriques dans les jonctions moléculaires".
- Philippe Petit (co-encadrement), thèse soutenue le 04/03/2014 à l'Université Paris Diderot - Paris 7. Composition du jury : S. Guéron (rapporteur), L. Saminadayar (rapporteur), V. Derycke, H. Aubin, V. Repain, M. L. Della Rocca, P. Lafarge.
Sujet : "Effet Kondo dans les boîtes quantiques à base de nanotubes de carbone et fluctuations de conductance dans les nanogaps".
- Aurore Mangin (co-encadrement), thèse soutenue le 29/10/2009 à l'Université Paris Diderot - Paris 7. Composition du jury : E. Sheer (rapporteur), D. Vuillaume (rapporteur), F. Balestro, M. Goffman, A. Sacuto, P. Lafarge.
Sujet : "Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique".

Encadrement de stages

- C. Salhani, étudiante du Master 2 Dispositifs Quantiques de l'Université Paris Diderot (2015), Titre du stage: "Mesures IETS dans une jonction moléculaire avec interférences quantiques".
- C. Salhani, étudiante de Master 1 de l'Université Paris Diderot (2015), Titre du stage: "Fabrication et calibration d'un dispositif de mesure pour évaluer l'effet thermoélectrique dans une couche moléculaire".
- A. Bozio (co-encadrement), étudiant de Licence 3 de l'Université Paris Diderot (2015), Titre du stage: "Transport électronique dans une molécule organique greffée entre deux surfaces ferromagnétiques".
- C. Bourdier, étudiant de Licence 2 de l'Université Paris 6 et Science Po (2014), Titre du stage: "Interférences quantiques dans les jonctions à base de anthracène".
- T. Fluteau (co-encadrement), élève ingénieur de l'école des Mines de Paris (2014), Titre du stage: "Étude et contrôle de l'épaisseur de couches moléculaires greffées par électro-réduction pour la réalisation de dispositifs pour l'électronique moléculaire".
- V. Rabache, étudiant du Master 2 Sciences des Matériaux et Nano-Objets de l'Université Paris 6 (2012), Titre du stage: "Interférences quantiques dans les jonctions moléculaires".
- A. Hellin, étudiante (Erasmus) du Master 1 du Magistère de Physique de l'Université Paris Diderot (2011), Titre du stage: "Réalisation d'un transistor nanométrique à base de nanotube de carbone".
- C. Ndebeka Bandou, étudiante de Licence 3 du Magistère de Physique de l'Université Paris

Diderot (2011), Titre du stage: "Calibration d'un système de thermométrie pour les basses températures".

- P. Petit (co-encadrement), étudiant du Master 2 Dispositifs Quantiques de l'Université Paris Diderot (2010), Titre du stage: "Fluctuations de conductance dans les nanocassures en Au obtenues par électromigration".

- N. Yétérian (co-encadrement), étudiant de Licence 3 du parcours Physique de la Matière et ses Applications (PMA) de l'Université Paris Diderot (2009), Titre du stage: "Étude de la conductance d'un transistor moléculaire à base de C₆₀".

- R. Ram Moova (co-encadrement), étudiant du Master 1 du Parcours international Nanotech de l'école Polytechnique de Turin, l'école Polytechnique de Grenoble et l'école Polytechnique de Losanne (Juillet-Aout 2008), Titre du stage: "Élaboration d'un programme de contrôle d'une procédure d'électromigration pour la formation de nanocassures métalliques".

1.5 PARTICIPATION AUX TÂCHES COLLECTIVES

- Depuis 2014 : Directrice adjointe du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ), UMR 7162, Université Paris Diderot et CNRS.

- Depuis 2011 : Membre du comité éditorial du laboratoire MPQ (rédaction de la Newsletter du laboratoire MPQ (parution ~1 fois/an) et des rapports d'évaluation.

- Depuis 2008 : Membre nommée du conseil du Laboratoire MPQ.

- Dès 2009 à 2012 : Membre du Groupe d'Experts Thématiques Nanosciences et Matériaux ("GET Nano") de l'UFR de Physique de l'Université Paris Diderot.

Rôle du GET : proposer des comités de sélection pour tout type de recrutement et expertiser des projets à la demande du conseil scientifique de l'UFR.

- Dès 2008 à 2014 : Responsable de l'organisation des séminaires thésards du laboratoire MPQ (cadence mensuelle).

- Dès 2008 à 2014 : Responsable de l'organisation des journées des thésards du laboratoire MPQ (cadence biannuelle).

- En 2010 : Membre du comité d'organisation de la conférence internationale ICOE (International Conference on Organic Electronics).

Participation à des comités de sélection

- En 2016 : Membre du comité de sélection du poste n° 31MCF1346 de MCF, UFR de Chimie de l'Université Paris 6.

- En 2016 : Membre du comité de sélection du poste n° 2012NU3386 de MCF, UFR de Physique de l'Université Paris-Diderot.

- En 2015 : Membre du comité de sélection du poste n° 345 de MCF, UFR de Physique de

l'Université Paris-Sud.

- En 2015 : Membre du comité de sélection pour le recrutement d'un gestionnaire de parc informatique et télécommunications, UFR de Physique de l'Université Paris-Diderot (référence du poste 106456).
- En 2012 : Membre du comité de sélection du poste n° 303 de MCF, UFR de Chimie de l'Université Paris-Diderot.

1.6 FINANCEMENTS SUR CONTRATS

Au cours de ma carrière au sein de l'équipe TELEM, j'ai eu l'opportunité de m'investir dans plusieurs projets soutenus par différentes formes de financement. Dans la suite sont répertoriés en ordre chronologique les contrats dans lesquels j'ai été impliquée.

- En 2016 : ANR blanche "REdox active Molecular layers with Ions for Nanoelectroionics Devices" (REMIND, ANR-15-CE09-0001-02) porté par J.C. Lacroix (ITODYS/Université Paris Diderot/CNRS), collaboration entre les laboratoires ITODYS (Paris Diderot), MPQ (Paris-Diderot), LICSEN (CEA).

- En 2015: Projet Structurant Labex "HEtérostructures hybrides Ferromagnétiques, molécules ORganiques et nanotubes de carbone pour l'électronique de spin (Hefor) porté par M. Chérif (LSPM/Université Paris 13), collaboration entre les laboratoires MPQ (Paris-Diderot), ITODYS (Paris-Diderot), LSPM (Paris 13).

- En 2015 : Projet Structurant Labex "MATériaux à base de GRAPHène pour des applications dans les domaines de l'électronique, de la biologie et de l'énergie" (Graphmat), porté par J. Lagôte (MPQ/Université Paris-Diderot), collaboration entre les laboratoires MPQ (Paris-Diderot), ITODYS (Paris-Diderot), LSPM (Paris 13).

- En 2015 : Idex "REdox active Molecular layers with Ions for Nanoelectroionics Devices" (REMIND), portés par les laboratoires ITODYS (Paris Diderot), MPQ (Paris-Diderot), NINT (Université d'Alberta, Canada).

- En 2012: Projet Labex "Interférences quantiques dans les dispositifs moléculaires à base d'anthraquinone", porté par P. Lafarge (MPQ/Université Paris-Diderot), collaboration entre les laboratoires MPQ (Paris-Diderot) et ITODYS (Paris-Diderot).

- En 2011: BQR interdisciplinaire de l'Université Paris Diderot "Interférences quantiques dans les dispositifs moléculaires à base d'anthraquinone", porté par P. Lafarge, collaboration entre les laboratoires MPQ (Paris-Diderot) et ITODYS (Paris-Diderot).

- En 2010 : Projet C'Nano QMOL porté par P. Lafarge, pour le financement d'une bourse post-doctorale.

- En 2009 : BQR interdisciplinaire de l'Université Paris Diderot "Propriétés de transport électronique et spectroscopie tunnel locale de couches d'oligomères conducteurs greffées par électro-réduction" porté par P. Lafarge, collaboration entre les laboratoires MPQ (Paris-Diderot) et ITODYS (Paris-Diderot).

- En 2008 : ANR blanche "Magnétisme Conduction et Transport dans des composés hybrides Commutables" (MCT and CO, ANR-08-BLAN-0186-03) porté par Y. Journaux, collaboration entre les laboratoires MPQ (Paris-Diderot), IPCM (UPMC) et ITODYS (Paris Diderot).

- En 2007 : Contrat C'Nano Ile de France "Manipulation de spin électronique dans des molécules et des nano-objets" (SPINMOL) collaboration entre les laboratoire LPA (ENS) et MPQ (Paris-Diderot).

1.7 PUBLICATIONS DANS DES REVUES NATIONALES ET INTERNATIONALES AVEC COMITÉ DE LECTURE

1. C. Salhani, M.L. Della Rocca, C. Bessis, R. Bonnet, A. Chevillot, P. Martin, J.-C. Lacroix, C. Barraud and P. Lafarge, Inelastic Transport Spectroscopy Enhanced by Quantum Interference in Anthraquinone Based Junctions, submitted to *Phys. Rev. B*.
2. C. Barraud, P. Martin, M. Lemaitre, R. Bonnet, C. Bessis, S. Lau, J.-C. Lacroix, M.L. Della Rocca and Philippe Lafarge, Control of the Electronic Response of Molecular Junctions by Intercalation of Multilayer Graphene, submitted to *Small*.
3. R. Bonnet, C. Barraud, P. Martin, M.L. Della Rocca and P. Lafarge, Charge injection properties of covalently functionalized multiwall carbon nanotubes, *App. Phys. Lett.* **109**, 143110 (2016).
4. C. Bessis, M.L. Della Rocca, C. Barraud, P. Martin, J.-C. Lacroix, T. Markussen and P. Lafarge, Probing electron-phonon excitations in molecular junctions by quantum interference, *Sci. Rep.* **6**, 20899 (2016).
5. R. Bonnet, C. Barraud, A. Lherbier, M.L. Della Rocca, J.-C. Charlier and P. Lafarge, Charge transport through one-dimensional Moiré crystals, *Sci. Rep.* **6**, 19701 (2016).
6. T. Fluteau, C. Bessis, C. Barraud, M.L. Della Rocca, P. Martin, J.-C. Lacroix and P. Lafarge, Tuning the thickness of electrochemically grafted layers in large area molecular junctions, *J. Appl. Phys.* **116**, 114509 (2014).
7. P. Petit, C. Feuillet-Palma, M.L. Della Rocca, and P. Lafarge, Universality of the two-stage Kondo effect in carbon nanotube quantum dots, *Phys. Rev. B* **89**, 115432 (2014).
8. V. Rabache, J. Chaste, P. Petit, M.L. Della Rocca, P. Martin, J.-C. Lacroix, R. L. McCreery, and P. Lafarge Direct Observation of Large Quantum Interference Effect in Anthraquinone Solid-State Junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10218 (2013).

9. H. Yan, A. J. Bergren, R. C. McCreery, M.L. Della Rocca, P. Martin, P. Lafarge, and J.-C. Lacroix, Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 5326 (2013).
10. P. Martin, M.L. Della Rocca, A. Anthore, P. Lafarge and J.-C. Lacroix, Organic electrodes based on grafted oligothiophene units in ultrathin, large area, molecular junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 154 (2012).
11. P. Petit, A. Anthore, M.L. Della Rocca and P. Lafarge, Conductance fluctuations in metallic nanogaps made by electromigration, *J. Appl. Phys.* **109**, 014307 (2011). Article sélectionné pour le Virtual Journal of Nanoscale Science Technology (édition du 10 Janvier 2011).
12. A. Mangin, A. Anthore, M.L. Della Rocca, E. Boulat and P. Lafarge, Reduced work functions in gold electromigrated nanogaps, *Phys. Rev. B* **80**, 235432 (2009).
13. A. Mangin, A. Anthore, M.L. Della Rocca, E. Boulat, P. Lafarge, Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry, *J. Appl. Phys.* **105**, 1 (2009).
14. M.L. Della Rocca, M. Chauvin, B. Huard, H. Pothier, D. Esteve, and C. Urbina, Measurements of the current phase relation of superconducting atomic contacts, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 127005 (2007). Article sélectionné pour le Virtual Journal of Nanoscale Science Technology (édition du 1 Octobre 2008).
15. A. Bauer, J. Bentner, M. Aprili, M.L. Della Rocca and C. Strunk, Half-Integer Flux Quantization in a Superconducting Loop with a Ferromagnetic π -Junction, *J. Low Temp. Phys.*, **147**, 431 (2007).
16. M. Aprili, T. Kontos, M.L. Della Rocca, J. Lesueur, W. Guichard, P. Gandit, A. Bauer, C. Strunk, Superconductivity and macroscopic quantum effects in superconducting/ferromagnetic hybrid nanostructures, *C. R. Phys.* **7**, 116 (2006).
17. M.L. Della Rocca, M. Aprili, T. Kontos, A. Gomez, P. Spatkis, Ferromagnetic π -junctions as classical spins, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197003 (2005). Article recommandé et commenté par J.R. Kirtley (IBM Research) sur le journal Club for Condensed Matter Physics.
18. V.N. Kushnir, S.L. Prishpea, C. Cirillo, M.L. Della Rocca, A. Angrisani Armenio, L. Maritato, C. Attanasio, Nucleation of superconductivity in finite metallic multilayers: effect of the symmetry, *Eur. Phys. J. B* **41**, 439 (2004).
19. A. Bauer, J. Bentner, M. Aprili, M.L. Della Rocca, M. Reinwald, W. Wegscheider, C. Strunk, Spontaneous Supercurrent induced by Ferromagnetic π Junction, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217001 (2004).
20. M.P. Lissitski, D.P. deLara, R. Cristiano, M.L. Della Rocca, M. Salvato, L. Maritato, Progress in fabrication of high quality tantalum film absorber for STJ radiation detector, *Nucl. Instrum. Meth. A* **520**, 243 (2004).
21. V.N. Kushnir, S.L. Prishpea, M.L. Della Rocca, M. Salvato, C. Attanasio, Effect of symmetry in the resistive characteristics of proximity-coupled metallic multilayers, *Phys. Rev. B* **68**, 212505 (2003).

22. S.L. Prishpa, M.L. Della Rocca, M. Salvato, L. Maritato, R. Di Capua, M.G. Maglione and R. Vaglio, Critical current of MgB₂ thin films in situ deposited by sputtering, *Phys. Rev. B* **67**, 024512 (2003).
23. M.L. Della Rocca, C. Attanasio, G. Carapella, L.V. Mercaldo, M. Salvato, and L. Maritato, Realization and characterization of tunnel junctions based on Nb/CuMn multilayers, *Supercond. Sci. Tech.* **14**, 794 (2001).

Publications dans des proceedings de conférence

1. A. Mangin, A. Anthore, M.L. Della Rocca, E. Boulat and P. Lafarge, Electron tunneling across a tunable potential barrier, *Journal of Physics: Conference Series* **150**, 022053 (2009). Proceedings of the 25th International Conference on Low Temperature Physics LT25 in Amsterdam 6-13 August 2008.
2. A. Bauer, J. Bentner, M. Aprili, M.L. Della Rocca, M. Reinwald, W. Wegscheider and C. Strunk, Half-integer flux quantization in a superconducting loop with a ferromagnetic π -junction, *AIP Conf. Proc.* **850**, 881 (2006).
3. M. Aprili, M.L. Della Rocca and T. Kontos, Superconducting/Ferromagnetic nanostructures: spin fluctuations and spontaneous supercurrents, Proceeding of NATO Advanced Research Workshop on Nanoscale Devices - Fundamentals and Applications, Kishinev, Moldavia (2004).
4. Z. Holanová, P. Szabó, J. Kacmarčík, P. Samuely, M.L. Della Rocca and L. Maritato, Point-contact spectroscopy on Nb/CuMn bilayers, *Czech. J. Phys.* **54**, D465 (2004). Proceedings of the "12th Czech and Slovak conference on magnetism", Kosice, Slovaquie, (Juillet, 2004).
5. S.L. Prishpa, V.N. Kushnir, M.L. Della Rocca and C. Attanasio, Nucleation of superconducting phase in multilayered nanostructures, Proceeding of Nanomeeting 2003 Conference: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, edited by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, World Scientific.
6. L.V. Mercaldo, M.L. Della Rocca, G. Carapella, C. Attanasio, M. Salvato, and L. Maritato, Tunnel junctions based on superconducting / magnetic multilayers, *Physica C* **376**, 31 (2002). Proceedings of the "5th European Conference on Applied Superconductivity", Copenhagen (Denmark), (Aout, 2001).
7. M.L. Della Rocca, C. Attanasio, G. Carapella, L.V. Mercaldo, M. Salvato, and L. Maritato, Tunnel measurements on Nb/CuMn multilayer based planar junctions, *Physica C* **369**, 317 (2002). Proceedings of the "Vortex Matter in Superconductors", Crete (Grèce), (Septembre, 2001)

1.8 PARTICIPATION À DES CONFÉRENCES NATIONALES ET INTERNATIONALES

- "Nanotech France 2016", Paris (France), 1-3 Juin 2016.

Communication orale: Quantum interference in anthraquinone based junctions.

- "13th European Conference on Molecular Electronics (ECME)", Strasbourg (France), 1-5 Septembre 2015. Poster: Role of electron-phonon interaction on quantum interference effect in anthraquinone based planar junctions.
- "International Summer School Nanosciences Île de France 2015", Etiole (France), 21-26 Juin 2015. Oral invité: Quantum interference effect in molecular electronics.
- "Journées du laboratoire MPQ", Bellème (France), 3-5 Juin 2015.
Communication orale: Quantum interference in anthraquinone based junctions.
- "TNT2014": Trends in Nanotechnology, Barcelona (Espagne), 27-31 Octobre 2014.
Communication orale: Quantum interference effect in anthraquinone solid-state junctions.
- "Journées Scientifiques C’Nano PACA", Porquerolles (France), 23-25 Juin 2014. Oral invité: Quantum interference effect in anthraquinone solid-state junctions.
- "NanoSaclay Nanoelectronics workshop", Paris (France), 10-13 Décembre 2013.
- "ICN+T 2012: International Conference on Nanoscience + Technology", Paris (France), 23-27 Juillet 2012.
- "TNT 11 : Trends in Nanotechnology", Iles Canaries (Espagne), 7-11 Septembre 2011. Poster: Nanometer-sized SWNT-based quantum dots.
- "Matériaux et Nanostructures π -Conjuguées" (MNPC11), Obernai (France), 03-07 Octobre 2011. Communication orale: Electronic Transport in Diazonium-based Molecular Junctions Fabricated by Conventional Microfabrication.
- "Journées du laboratoire MPQ", Florence (Italie), 27-28 Juin 2011. Communication orale: Transport électronique dans les dispositifs à molécule unique.
- "International conference on organic electronics (ICOE 2010)", Paris (France). 23-25 Juin 2010.
- "TNT 09 : Trends in Nanotechnology", Barcelona (Espagne), 7-11 Septembre 2009. Poster: Reduced work function in gold electromigrated nanogaps.
- "Congrès général de la Société Française de Physique", Ecole Polytechnique, Palaiseau (France), 6-10 Juillet 2009.
- "Journées du laboratoire MPQ", Le Croisic (France), 28-30 Juin 2009. Poster: Open questions in molecular spintronics.
- "Brainstorming Meeting on Molecular Electronics", Siège de la Société Française de Chimie, Paris (France), 27 Avril 2009.
- "International Conference Elec mol’08", House of Micro and Nano Technologies, Grenoble (France), 8-12 Décembre 2008. Poster: Transport analysis of electromigrated metallic nanogaps.
- "Journées du laboratoire MPQ", Université Paris Diderot-Paris 7, Paris (France), 27-28 Juin 2007. Poster: Measurement of the current-phase relation of superconducting atomic contacts.
- "374 WEH seminar on Spinphysics of Superconducting Heterostructures" Bad Honnef (Allemagne), 9-13 Décembre 2006. Communication orale: Measurements of the current-phase relation of superconducting contacts.
- "Reunion GDR La Grande Motte", Montpellier (France), 9-12 Octobre 2006.
- "Spring School on Transport in Nanostructures", Capri (Naples-Italie), 3-9 Avril 2006.
Communication orale: Josephson effect at atomic scale.
- "Superconduttività Felix", Université de Salerno, Salerno (Italie), 23 Décembre 2004.
- "INFMeeting 2004", Genova (Italie), 8-10 Juin 2004. Communication orale: Spontaneous supercurrents in superconducting π -rings.
- "APS March Meeting 2004", Montréal (Canada), 22-26 Mars 2004. Poster: Spontaneous supercurrents in superconducting π -rings.

- "6th European Conference on Applied Superconductivity" (EUCAS), Sorrento (Naples-Italie), 14-18 Septembre 2003. Poster: Spontaneous supercurrents in superconducting π -rings.
- "ESF π -Shift Workshop, Josephson junctions: Basic studies and novel applications", Jena (Allemagne), 16-19 Juin 2003. Communication orale: Spontaneous supercurrents in superconducting π -rings.
- "International workshop on superconductivity in magnesium diboride and related materials" (BOROMAG), Genova (Italie), 17-19 Juin 2002. Poster: Transport properties of MgB_2 thin films deposited in situ by sputtering.
- "11th National Conference on Superconductivity" (SATT11), Vietri sul mare (Salerno - Italie), 19-22 Mars 2002.
- "Superconduttività Felix", Université de Salerno, Salerno (Italie), 22 Décembre 2001.
Communication orale: Realization and characterization of tunnel junctions based on Nb/CuMn multilayers.
- "International Conference on Ruthenate and rutheno-cuprate materials: theory and experiments", Vietri sul mare (Salerno - Italie), 25-27 Octobre 2001.
- "2nd European Conference in School format on Vortex Matter in Superconductors", Crête (Grèce), 15-25 Septembre 2001. Poster: Realization and characterization of tunnel junctions based on Nb/CuMn multilayers.
- "Superconduttività Felix", Istituto motori CNR, Naples (Italie), 20 Décembre 2000.

- CHAPTER 2 -

TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LES NANOCASSURES MÉTALLIQUES, STRUCTURE D'ACCUEIL POUR UNE MOLÉCULE UNIQUE

Dans ce chapitre, après un état de l'art sur les dispositifs à molécule unique, je présenterai ma contribution à ce domaine de recherche. En particulier je décrirai le processus d'électromigration contrôlée que nous avons développé pour la réalisation de cassures nanométriques et l'étude du transport électronique à travers ces nanostructures. Cette étude a permis d'estimer précisément la taille de ces nanocassures et il a révélé d'une part les propriétés physicochimiques des électrodes définissant l'ouverture nanométrique et d'autre part des effets de cohérence quantique liés à la taille réduite de ces nano-dispositifs.

2.1 DISPOSITIFS À MOLÉCULE UNIQUE

L'origine de l'électronique moléculaire est associée historiquement à la proposition théorique faite en 1974 par A. Aviram et M. Ratner [12], qui ont suggéré pour la première fois l'idée d'un rectificateur basé sur une molécule unique. Dans leur article "fondateur" ils ont montré théoriquement qu'une molécule constituée de deux fonctions, une "donneur" et une "accepteur" d'électrons séparées par une chaîne aliphatique saturée, se comporte intrinsèquement comme une diode. La chaîne aliphatique saturée agit comme espaceur qui empêche la superposition des orbitales π du système donneur-accepteur. La circulation des électrons ne se faisant que du groupe donneur vers le groupe accepteur, la caractéristique courant-tension (I-V) d'un tel système devrait être très asymétrique. Il s'agissait d'une idée très visionnaire pour l'époque, M. Ratner a dit plus tard que cette proposition se situait entre la "science-fiction" et "l'état de l'art" [13].

En effet peu après, dans les années '80, le développement de la microscopie à effet tunnel (STM) et de la microscopie à force atomique (AFM) a représenté une avancée révolutionnaire pour l'électronique moléculaire et à partir des années '90 les premières tentatives de mesure du transport électronique à travers une molécule unique commencent à se concrétiser.

À titre d'exemple, un des premiers travaux remarquables à ce sujet est celui de N. Tao et B. Xu [14] en 2003, qui ont développé une méthode pour réaliser des jonctions moléculaire à l'aide du STM. La Fig. 2.1 (a) montre une image schématique d'une jonction à molécule unique réalisée avec une pointe STM en fonction de la distance pointe-échantillon. Le STM est utilisé ici comme une canne à pêche activée électriquement qui vient attraper des molécules déposées sur une surface conductrice (Au). Cela est fait en mettant la pointe en contact avec la molécule et en la retirant graduellement. Les molécules sont fonctionnalisées au préalable avec des terminaisons favorisant la formation de liaisons covalentes avec des surfaces métalliques, pour réaliser plus facilement un pont moléculaire entre la pointe et le substrat. La répétition de cette procédure des milliers de fois permet la réalisation d'histogrammes de conductance, qui révèlent la conductance caractéristique de différents types de molécules (hexanedithiols, octanedithiols, decanedithiols, 4,4'-bipyridines) et l'importance du couplage molécule/électrode.

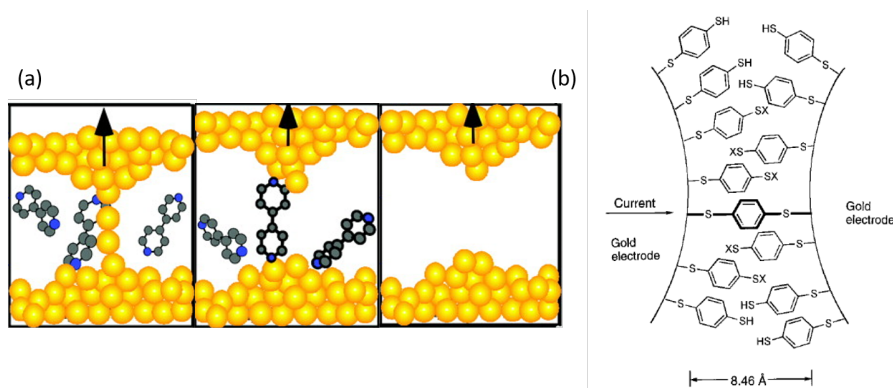


Figure 2.1: (a) Image schématique d'une jonction à molécule unique obtenue par STM: en fonction de la distance pointe-échantillon une molécule peut être connectée. Extrait de [14]. (b) Schéma d'une jonction mécanique à cassure à base de benzène-1,4-dithiol. Extrait de [15].

Rapidement le problème principal des mesures de transport à travers une molécule unique émergeait: créer des jonctions métal/molécule/métal de manière reproductible et fiable. Cela signifie savoir créer des électrodes avec un espacement nanométrique et savoir y insérer une molécule. D'autres techniques astucieuses ont été développées au cours du temps pour répondre à cet enjeu, telles que les jonctions à cassure mécanique, l'électromigration, des techniques d'électro-déposition. Pour donner des exemples de travaux pionniers, nous pouvons citer entre autre M. Reed et co-auteurs [15] qui ont mesuré le transport d'une molécule de benzène-1,4-dithiol. Les molécules dans ce cas sont auto-organisées sur les électrodes d'or d'une jonction mécanique à cassure. Un image schématique du dispositif est donnée en Fig. 2.1 (b). La technique de la jonction à cassure permet un déplacement très fin des électrodes avec un contrôle à l'échelle du pm , qui peut aboutir à contacter une molécule unique. La mesure expérimentale de la conductance de la molécule investiguée a montré un gap d'énergie reproductible de 0.7 eV qui a été attribué soit à du blocage de Coulomb soit à la différence en énergie entre l'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de la molécule et le niveau de Fermi, E_F , des électrodes. Un autre travail aussi remarquable est celui de H. Park et co-auteurs [16], qui ont réalisé le premier transistor à molécule unique à base d'une molécule de C_{60} insérée dans une nanocassure en or obtenue par électromigration. Pour la première fois donc un dispositif à trois terminaux est obtenu. La capacité de mesurer le transport électronique en fonction d'une tension de grille

dans cette boîte quantique moléculaire a permis aux auteurs de mettre en évidence un couplage entre les degrés de vibration du centre de masse de la molécule et le passage des électrons, démontrant donc l'importance du couplage électrons/phonons dans ces systèmes. Cela fait que les molécules sont le système idéal pour sonder le transport électronique en interaction. La possibilité d'appliquer une tension de grille sur une jonction moléculaire permet donc d'accéder aux niveaux énergétiques de la molécule et, à basse température, cela peut être fait avec une résolution énergétique inférieure au meV.

Les molécules commencent à apparaître rapidement comme les systèmes idéaux dans lesquels explorer des effets quantiques exaltés, elles sont par leur taille les plus petites boîtes quantiques réalisables. Deux travaux, datant de 2002, reportent par exemple les premières preuves d'occurrence d'effet Kondo dans des molécules organiques contenant des atomes métalliques paramagnétiques [17, 18]. J. Park et co-auteurs ont réalisé des transistors à molécule unique dans lesquels un complexe de cobalt est connecté à deux électrodes d'or obtenues par électromigration à travers des ligands organiques [17]. La longueur de ces ligands permet de varier le couplage molécule/électrodes: pour des longueurs plus importantes un régime de couplage faible est atteint et le système fonctionne en transistor à un seul électron, révélant les états énergétiques moléculaires, pour des longueurs plus courtes, le régime de couplage fort est réalisé et un pic Kondo dans la conductance est observé expérimentalement dans les états de charge impaires. Liang et co-auteurs ont réalisé aussi par la méthode d'électromigration des transistors à molécule unique à base de molécules de divanadium V_2 , qui jouent le rôle d'impureté magnétique [18]. Dans leur travail, ils montrent la possibilité de changer l'état de charge et de spin de la molécule à travers une tension de grille. La taille nanométrique de la molécule permet l'observation de l'effet Kondo jusqu'à une température de l'ordre de 30 K, plus élevée par rapport aux températures caractéristiques des systèmes Kondo à base de gaz 2D ou de dots semiconducteurs. Ces travaux proposent les molécules comme systèmes dont les paramètres critiques de la physique Kondo, tels que le spin et les degrés de liberté orbitaux, peuvent être contrôlés et prédéfinis par synthèse chimique. Plus récemment l'étude du transport électronique à travers une molécule unique a permis de mettre en évidence aussi des régimes Kondo plus "exotiques". N. Roch et co-auteurs ont reporté un régime Kondo sous-écranté dans un transistor moléculaire à base de C_{60} obtenu par électromigration [19]. En manipulant l'état de charge et de spin de la molécule par une tension de grille, le système est porté dans un état de charge pair et de spin $S = 1$ qui n'est que partiellement écranté par les électrons de conduction. La même équipe a montré dans le même système en régime sous-écranté la possibilité d'induire par la tension de grille une transition de phase quantique entre un état singulet et un état triplet en absence de champ magnétique [20].

Autre que des effets quantiques liés à la taille nanométrique des molécules, les recherches dans le domaine de l'électronique moléculaire permettent aussi d'éclaircir les mécanismes de transport électronique à travers ces systèmes complexes. Récemment des dispositifs à molécule unique à base d'ADN ont permis de mettre en évidence un régime de transport mixte, où la cohérence et l'incohérence électronique se mélangent [21]. À courte distance, le transport électronique dans l'ADN peut être expliqué par du tunneling cohérent, caractérisé par une croissance exponentielle de la résistance avec la longueur de la molécule. À longue distance, le transport a lieu par un mécanisme de hopping, dans lequel la charge saute d'un site actif de type redox à l'autre. Dans un tel régime la résistance croît linéairement avec la longueur de la molécule. Xiang et co-auteurs ont observé dans des jonctions à cassure à base d'ADN des oscillations périodiques de la résistance en fonction de la longueur de la molécule superposées à

la croissance linéaire attendue [21]. Cela représente un régime intermédiaire dans lequel les sites de "hopping" sont constitués de deux ou trois bases de guanine possédant des orbitales moléculaires délocalisées, qui sont responsables d'un mécanisme de transfert de charge partiellement cohérent dans le système.

La maîtrise des dispositifs à molécule unique a atteint un niveau tel qu'on voit apparaître en littérature des fonctions électroniques spécifiques contrôlées précisément par la synthèse moléculaire, comme envisagé par A. Aviram et M. Ratner en 1974. À titre d'exemple E. J. Dell et co-auteurs ont récemment démontré la capacité de contrôler la nature des porteurs de charge dans des chaînes d'oligomères à base d'unités de thiophene-1,1-dioxide (TDO) par la longueur des chaînes [22]. Sur des jonctions moléculaires réalisées par STM, ils ont mis en évidence que quand le nombre N de TDO est égal à 1, la molécule est un conducteur de type p et le transport de trous se fait par l'orbitale HOMO (highest occupied molecular orbital), quand $N=4$ la conduction est de type n et le transport d'électrons se fait par l'orbitale LUMO. Des régimes intermédiaires sont obtenus pour $N=2$ et 3 avec des contributions au transport venant de la HOMO et LUMO simultanément. Un autre exemple intéressant est un travail investiguant les effets stéréo-électroniques dans les jonctions à molécule unique, c'est à dire l'influence de la conformation moléculaire sur les propriétés électroniques. Cela a été mis en évidence dernièrement par T. A. Su et co-auteurs [23], qui ont démontré le premier switch à molécule unique fonctionnant par un effet stéréo-électrique. Ils ont mesuré la conductance d'une famille d'oligosilanes en changeant la conformation moléculaire par compression et extension obtenues par une pointe STM avec une résolution de l'ordre de 0.25 nm et ils ont observé une conductance accrue sous une condition d'élongation de la jonction moléculaire. Une telle observation est corroborée par des calculs théoriques (DFT) qui montrent l'existence de différentes conformations moléculaires dépendantes de la force appliquée aux extrémités de la molécule. Pour une conformation donnée, la liaison molécule/électrodes est perpendiculaire au plan de la liaison Si-Si, cela implique un couplage faible réduisant la conductance globale du système. La configuration plus conductrice est caractérisée par des liaisons plus alignées. Finalement un switch électrique est ainsi créé par un switch conformationnel du dispositif métal/molécule/métal. Récemment l'équipe de H. van der Zant a observé expérimentalement une résistance différentielle négative (NDR) dans la caractéristique courant-tension d'une molécule unique dans une jonction à cassure mécanique [24]. La molécule étudiée possède deux terminaisons conjuguées connectées par un segment non conjugué, réalisant ainsi un système à deux sites dégénérés. L'application d'une tension aux bornes de la jonction brise la dégénérescence énergétique des deux sites et empêche le transport résonnant. Cela produit une réduction du courant. Donc dans ce cas l'alignement intrinsèque des orbitales moléculaires est responsable de la fonctionnalité électronique réalisée par la molécule.

Bien que la réalisation d'un dispositif de type transistor complètement moléculaire, c'est à dire par l'intégration des fonctionnalités voulues dans une seule molécule à trois terminaux, est encore loin d'être concrétisée, ce bref état de l'art montre que la maîtrise de dispositifs hybrides métal/molécule/métal atteinte aujourd'hui est considérable même si plusieurs enjeux restent ouverts. D'un côté celui de la reproductibilité: encore actuellement, indépendamment de la technique expérimentale utilisée, une large statistique est nécessaire pour aboutir à peu d'échantillons avec des caractéristiques reproductibles. D'un autre côté il reste aussi l'enjeu de l'intégration: rendre la fabrication de ces dispositifs à molécule unique compatibles avec des techniques de fabrication intégrés de type CMOS.

Dans ce contexte la contribution que j'ai pu apporter au domaine du transport élec-

tronique dans les jonctions à molécule unique est liée à **une meilleure compréhension de la technique d'électromigration** pour la fabrication d'électrodes espacées d'une distance nanométrique adaptée à accueillir une molécule unique. **Nous avons estimé la taille nanométrique de ces nanocassures** et nous avons démontré que, à cause de leur petite taille, ces nanosystèmes peuvent déjà être caractérisés par des phénomènes liés à la nature quantique du transport. Plus particulièrement **nous avons révélé le rôle joué par l'état de surface des électrodes électromigrées pour lesquelles la contamination ne peut pas être négligée et nous avons étudié la cohérence de phase électronique dans ces structures**. De plus nous avons mis en évidence que des agrégats métalliques de taille très réduite simulant complètement un comportement moléculaire peuvent facilement être réalisés.

Il est important de préciser que cette partie de travail a été l'objet de la thèse de A. Mangin. La fabrication, les mesures expérimentales et le traitement des données ont été réalisées par Aurore, A. Anthore et moi-même.

2.2 PROCESSUS D'ÉLECTROMIGRATION

Une des méthodes historiquement utilisées pour réaliser des nanocassures est connue sous le nom d'électromigration. Sous l'effet d'une forte densité de courant circulant à travers un fil continu métallique, les atomes du réseau du fil se mettent en mouvement, entraînant sa rupture par migration. Ce phénomène est conséquence de l'échange de quantité de mouvement entre les porteurs de charge et les atomes du réseau. L'électromigration a toujours été considérée néfaste dans le domaine de la microélectronique, mais avec le développement de l'électronique moléculaire dans les années '90 a suscité un intérêt renouvelé. La maîtrise de l'électromigration en fait a permis l'obtention de nanocassures, i.e. deux électrodes séparées par une distance nanométrique. H. Park et co-auteurs ont réalisé la première cassure de taille nanométrique par électromigration en 1999 [25].

Les paramètres physiques jouant un rôle fondamental dans ce processus sont la densité de courant local, la température et les défauts du fil [26, 27]. Le flux atomique $\vec{J}_a$ engendré par une densité de courant $\vec{j}$ traversant un fil métallique à la température T s'exprime comme suit:

$$\vec{J}_a = -\frac{cD_0}{k_B T} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} (\Omega \vec{\nabla} \sigma - Z^* e \rho \vec{j}) \quad (2.1)$$

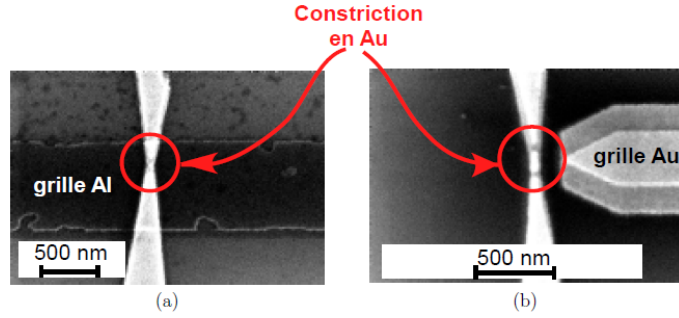
avec c la concentration d'atomes, D_0 une constante, E_a l'énergie d'activation, Ω le volume molaire, σ le tenseur des contraintes et $Z^* e$ une charge effective prenant en compte les contributions électrostatiques et les collisions entre les porteurs de charge et les atomes du réseau. Le processus d'électromigration est activé thermiquement et il existe une densité de courant critique au-dessus de laquelle le processus a lieu, liée au dépassement des contraintes du système.

Afin d'insérer une molécule dans une nanocassure obtenue par électromigration, une méthode très utilisée est le dépôt d'une goutte de solvant contenant une certaine concentration de la molécule d'intérêt avant la procédure d'électromigration. Après avoir laissé le solvant s'évaporer, l'électromigration est réalisée en espérant qu'une molécule reste coincée dans la nanocassure qui va se former. Seule une étude statistique sur un grand nombre d'échantillons permet de reconnaître la présence de la molécule attendue. La grande limite d'une telle approche est que des agrégats métalliques de petite taille peuvent rester coincés dans la nanocassure sim-

ulant parfaitement les signatures typiques d'une molécule unique. Nous avons pu mettre en évidence cette limite, qui avait été déjà mise en avant en littérature [28].

La méthode pour réaliser le processus d'électromigration qui s'est révélée plus efficace pendant nos expériences est l'électromigration contrôlée [29]. Au départ l'échantillon est constitué d'un nanofil d'Au présentant une constriction centrale avec une dimension typique de 20×50 nm (Fig. 2.2). Les nanofils ont été réalisés soit sur une "grille locale", constituée d'un film mince d'Al couvert d'une fine couche de AlO (≈ 2 nm), soit sur une "grille arrière", constituée par le substrat de Si dopé couvert d'une couche de SiO₂ (≈ 500 nm), soit à une distance de ≈ 100 nm d'une grille latérale, constituée d'une électrode métallique fabriquée simultanément aux nanofils. La Figure 2.2 montre une image MEB d'un nanofil d'or fabriqué sur une grille locale en Al/AlO (a) et d'un nanofil d'or avec une grille latérale en Au (b) avant électromigration.

Figure 2.2: (a) Images MEB d'un nanofil d'or fabriqué sur une grille locale en Al/AlO (a) et à une distance de ≈ 100 nm d'une grille latérale en Au (b) avant électromigration.



Le processus d'électromigration contrôlée consiste en un amincissement progressif du nanofil jusqu'à sa cassure finale. Une rampe de tension de 10 mV/s est appliquée aux bornes du nanofil, elle est arrêtée dès que le processus d'électromigration s'enclenche. Cela est détectable par un accroissement de la résistance, signe que les atomes commencent à migrer. Un arrêt se réalise en environ $5 \mu\text{s}$. La rapidité de l'arrêt de la rampe est un point clé de la maîtrise du processus: au moment où l'électromigration commence, la puissance dissipée par effet Joule là où la cassure est en train de se produire, augmente très rapidement sur une échelle de temps inférieure à $100 \mu\text{s}$, entraînant une augmentation de température aussi rapide. L'augmentation de température risque d'induire l'explosion du nanofil. Arrêter la rampe suffisamment rapidement permet de bloquer le processus d'électromigration dans sa phase initiale et de l'induire pas à pas avec une série de rampes successives.

La Figure 2.3 montre un exemple de réalisation d'un processus d'électromigration contrôlée à température ambiante sous pression atmosphérique. Entre chaque rampe, représentée par une courbe de couleur différente, la pente de la partie linéaire diminue, indiquant une augmentation de la résistance et traduisant l'amincissement du fil. Lors de la dernière rampe, le courant augmente d'abord linéairement puis diminue par sauts jusqu'à devenir quasi nul. Les sauts de conductance indiquent clairement la réduction de la section du nanofil, dont la taille devient suffisamment petite pour abriter un nombre fini de canaux de conduction. Dès que la conductance devient inférieure à $0.1 - 0.01 G_0$ (avec G_0 le quantum de conductance), la rampe est arrêtée manuellement. L'inset de la Fig. 2.3 montre l'évolution de la conductance $\frac{G}{G_0}$ lors de la dernière rampe de tension. La conductance montre plusieurs sauts par plateau avant de devenir très faible. Cela indique le passage du régime de transport électronique de diffusif à balistique [30].

L'image MEB d'un nanofil avant et après cassure par le processus d'électromigration juste décrit est donnée en Fig. 2.3(a) et (b). La distance inter-électrodes est d'environ 6 nm dans

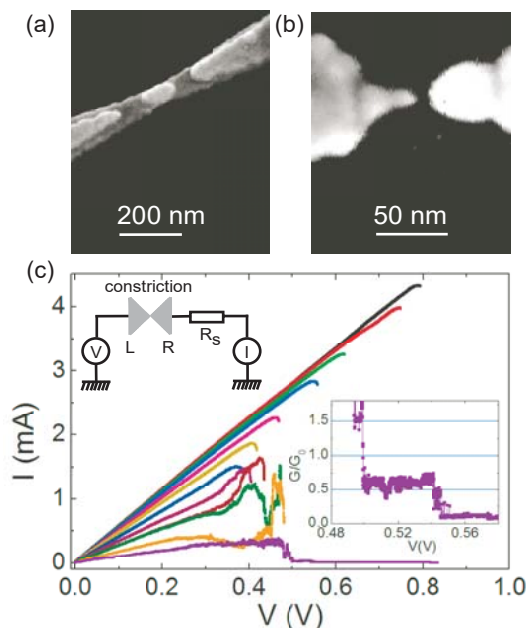
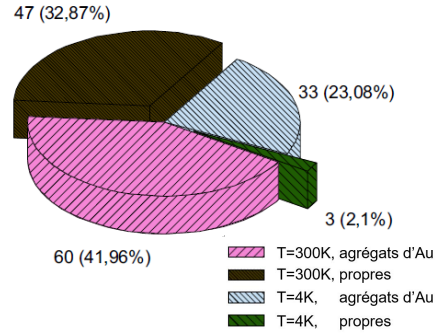


Figure 2.3: Image MEB d'un nanofil d'or avant électromigration (a) et juste après électromigration et cycle thermique (b). (c) Caractéristiques courant-tension ($I - V$) pendant le processus d'électromigration. Inset: (droite) plateaux de conductance observés pendant la dernière rampe, (gauche) set up expérimental utilisé pour réaliser le processus d'électromigration, R_s représentant la résistance des fils de connexion.

ce cas. L'observation des échantillons se fait toujours après cycle thermique, cela implique une estimation de la taille de la nanocassure supérieure à la taille réelle juste après électromigration. La Figure 2.3 (b) montre l'asymétrie des électrodes liée à l'usinage progressif du nanofil et au sens d'injection des électrons.

Dans le but de mettre au point un processus le plus fiable possible, la technique d'électromigration contrôlée a été testée sous différentes conditions de pression et température. Alors que travailler à pression atmosphérique ou sous vide ($10^{-5} - 10^{-6}$ mbar) ne modifie pas beaucoup le résultat final, un rôle plus important est joué par la température. Un processus d'électromigration contrôlée effectué à 4 K aboutit à des plateaux de conductance mieux définis, attestant que les échantillons atteignent le régime balistique plus stablement. Cependant, seulement 10% des échantillons réalisés dans ces conditions ont donné des nanocassures "propres", c'est à dire sans agrégats d'or piégés entre les électrodes. Bien que la température de l'environnement soit 4 K, quand l'électromigration a lieu la température locale peut atteindre ~ 1000 K, par conséquent le refroidissement brutal du dispositif juste après peut induire le piégeage d'atomes métalliques dans la nanocassure. Lorsque la température extérieure est de 300 K, ce phénomène se produit moins souvent. Environ 50% des échantillons réalisés par électromigration contrôlée à température ambiante ont donné des nanocassures "propres". La Figure 2.4 montre la statistique de l'application du processus d'électromigration contrôlée sur 143 échantillons. Les chiffres notés à côté des camemberts indiquent le nombre d'échantillons électromigrés à la température de 4 K ou 300 K propres ou présentant des agrégats d'Au. Entre parenthèses le pourcentage est donné par rapport au nombre total (143) d'échantillons considérés. Il faut noter que sur 107 échantillons réalisés à température ambiante, 47 ont donné des nanocassures "propres", soit 44%. Le même processus fait à 4 K aboutit à seulement 3 échantillons "propres" sur 36, soit 8%. Cela indique bien l'importance de la température dans la réalisation des nanocassures.

Figure 2.4: *Statistique des échantillons ayant subi un processus d'électromigration contrôlée. Les pourcentages sont calculés sur le nombre total d'échantillons (143).*



2.3 CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES NANOCASSURES

Ce paragraphe est dédié à la description de la caractérisation électrique des nanocassures. Le transport électronique par ces interstices nanométriques en absence d'agrégats piégés se fait par effet tunnel à travers une barrière de potentiel dont la forme dépend des propriétés physicochimiques de la nanocassure. Nous avons déterminé de manière fiable et reproductible les paramètres caractéristiques de cette barrière par des mesures de transport électronique à basse température (4 K). La nature quantique du transport à travers les nanocassures a été mise en évidence ensuite par des mesures de fluctuations de conductance à plus basse température. Cela a permis d'étudier la cohérence de phase électronique dans ces systèmes.

Le protocole de caractérisation mis au point s'adapte bien à une méthode de fabrication de jonctions moléculaires privilégiant le dépôt de la molécule après formation de la nanocassure, par exemple par sublimation à basse température. Nous avons en effet développé une méthode pour sublimer des molécules de C_{60} sur une nanocoupure à 4 K par l'installation directe d'un four permettant la sublimation des molécules dans un cryostat à dilution. N'étant pas parvenus à obtenir d'échantillon dans lequel des signatures de transport associables à la molécule unique de C_{60} étaient évidentes, j'ai choisi de ne pas m'attarder sur cette description dans le chapitre.

2.3.1 Modèles théoriques de transport à travers une nanocassure

L'analyse théorique de nos données expérimentales a été effectuée en considérant deux géométries possibles pour la forme finale de la nanocassure: l'une unidimensionnelle ("1D") et l'autre planaire ("2D"). L'observation des marches de conductance à la fin du processus d'électromigration suggère raisonnablement qu'avant la cassure la constriction devient balistique, avec une section comparable à la longueur d'onde de Fermi, λ_F [30,31]. En considérant que le refroidissement ne change pas cette géométrie, un modèle 1D s'adapte bien à la description du transport. Le cas plus simple est celui d'un seul canal de conduction. Par contre, quand l'échantillon est refroidi à basse température, typiquement sa résistance augmente. Cela peut être lié soit à une diminution de la transmission totale du contact atomique qui vient d'être réalisé soit à une variation de la section transverse et de la taille de la nanocassure induite par les contraintes thermiques. Dans ce cas, un modèle de type jonction planaire avec une surface de jonction $A > \lambda_F^2$ peut être mieux adapté [32,33]. Dans la suite de ce paragraphe ces deux modèles seront brièvement présentés. Successivement ils seront comparés aux données expérimentales.

La description du transport électronique entre deux électrodes espacées de quelque nanomètres, assimilées à une jonction tunnel planaire [32–35], s'appuie sur les travaux dévelop-

pés par Simmons à la fin des années '60. Ce modèle a été largement utilisé dans le cas de jonctions métal/molécule/métal [36]. L'expression du courant tunnel est donnée par:

$$I(V) = \frac{4\pi meA}{h^3} \int_0^{+\infty} dE [f_L(E) - f_R(E - eV)] \int_0^E \mathcal{T}(E_z, V) dE_z \quad (2.2)$$

où m et e sont respectivement la masse effective et la charge de l'électron, A la surface de la jonction, $f(E) = \frac{1}{1+\exp(\frac{E-eV}{k_B T})}$ la fonction de Fermi Dirac et $E = E_z + E_\perp$ est l'énergie totale des électrons, donnée par la somme d'une composante perpendiculaire $E_\perp$ et d'une composante longitudinale E_z à la direction de tunneling. Enfin $\mathcal{T}(E, V)$ est la probabilité de transmission à travers la barrière tunnel pour un électron d'énergie E sous l'application d'une différence de potentiel V . La barrière tunnel peut être décrite par un modèle trapézoïdale asymétrique (inset Fig. 2.5):

$$\phi(z, V) = E_F + \phi_L - (\phi_L - \phi_R + eV) \frac{z}{d} \quad (2.3)$$

où ϕ_L et ϕ_R sont les hauteurs de barrière de gauche et de droite, d la largeur de barrière et z la coordonnée dans la direction de déplacement des électrons.

Dans le cadre de l'approximation WKB (Wentzel-Kramer-Brillouin), qui considère la longueur caractéristique de variation du potentiel $\phi(z, V)$ très grande devant la longueur d'onde électronique λ_F , l'expression de la fonction de transmission est donnée par:

$$|\mathcal{T}(E_z, V)|^2 = \exp \left[-2 \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{\frac{2m|\phi(z, V) - E_z|}{\hbar^2}} dz \right] \quad (2.4)$$

Les bornes de l'intégrale, s_1 et s_2 (avec $s_1 < s_2$) selon la direction z , correspondent aux extrémités de la barrière tunnel. Plus précisément, elles correspondent aux coordonnées z pour lesquelles l'onde associée à l'électron passe d'un état propagatif à un état évanescent, solution de l'équation $\phi(z, V) - E_z = 0$. Cela implique que pour des faibles déformations de la barrière ($eV \ll \phi_L, \phi_R$), sa largeur est $\Delta s = s_2 - s_1 = d$, pendant que pour une barrière très déformée ($eV \gg \phi_L, \phi_R$), sa largeur est $\Delta s < d$. Gundlach et Simmons ont montré que tant que $\Delta s \bar{\phi} > 4$, avec $\Delta s = s_2 - s_1$ en et $\bar{\phi} = (\phi_L + \phi_R)/2$ en eV, la différence entre le calcul de transmission dans le cadre de l'approximation WKB et le calcul exact se traduit par un pré-facteur à l'exponentiel qui influence peu la valeur de la transmission [37].

Si au contraire on considère une taille des électrodes selon les axes x et y (orthogonaux à la direction de propagation du courant) comparable à λ_F , alors les électrons sont confinés dans ces directions de l'espace. Les électrodes deviennent des guides d'onde propageant un nombre finis (N) de modes électroniques. Dans ce régime, le transport électronique peut être décrit dans le formalisme de Landauer-Büttiker [38] pour lequel la caractéristique courant/tension est donnée par:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_0^{+\infty} dE [f_L(E) - f_R(E - eV)] \sum_{i=1}^N \mathcal{T}_i(E, V) \quad (2.5)$$

Cette expression est valable pour des électrons libres ne faisant intervenir que des processus élastiques. Dans le cas simple d'un seul canal de transmission, $N=1$ et le terme $\sum_{i=1}^N \mathcal{T}_i(E, V)$ est remplacé par la transmission $\mathcal{T}(E, V)$ du canal unique. Dans la limite opposée d'un grand nombre de canaux de transmission, l'éq. 2.5 tend à l'éq. 2.2 et les deux modèles se rejoignent.

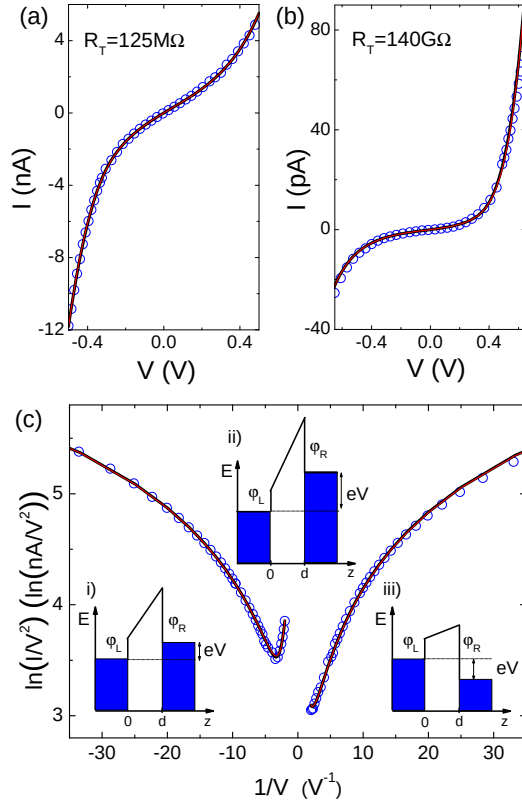
2.3.2 Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe je présente à titre d'exemple les résultats de la caractérisation expérimentale des nanocassures réalisées à 300 K par la méthode d'électromigration contrôlée [3]. On rappelle que ce type d'échantillon représente le 44% de tous ceux que nous avons fabriqués dans ces mêmes conditions.

Le résultat de notre analyse nous a permis de **déterminer de manière fiable la distance nanométrique entre les électrodes réalisées par électromigration** et de **détecter la présence d'agrégats métalliques** simulant le comportement d'une molécule. De plus nous avons pu mieux **comprendre les propriétés physico-chimique de ces nanocassures** électromigrées.

Pour bien mettre en évidence les différents régimes de transport électronique à travers une barrière tunnel, la représentation du $\ln(\frac{I}{V^2})$ en fonction de $\frac{1}{V}$, dite de Fowler-Nordheim (FN), est souvent utilisée. À forte polarisation ($eV \gg \phi_L, \phi_R$), $\ln(\frac{I}{V^2})$ est proportionnel à $\frac{1}{V}$ et donc une allure linéaire est attendue dans la représentation FN. Ce régime est couramment appelé régime d'émission de champ ou Fowler-Nordheim. À faible polarisation ($eV \ll \phi_L, \phi_R$), $\ln(\frac{I}{V^2})$ a une allure logarithmique en fonction de $\frac{1}{V}$. Ce régime est celui proprement dit "tunnel". La séparation entre les deux régimes est marquée par la présence d'un minimum.

Figure 2.5: (a) Caractéristique $I(V)$ de l'échantillon Nano 1, présentant une résistance tunnel de 125 M Ω . (b) Caractéristique $I(V)$ de l'échantillon Nano 5, présentant une résistance tunnel de 140 G Ω . (c) Plot de la caractéristique $I(V)$ pour l'échantillon Nano1 dans la représentation Fowler-Nordheim. La forme de la barrière tunnel utilisée pour décrire le transport électronique dans les différents régimes de tension ((i) $-\phi_L < eV < 0$, (ii) $eV < -\phi_L$, (iii) $0 < eV < \phi_R$) est représentée en inset. Les lignes continues dans les trois figures représentent l'ajustement théorique obtenu avec le modèle 1D (en noir) et le modèle de jonction planaire (en rouge) pratiquement superposées.



La Figure 2.5(c) montre un exemple de cette représentation pour un échantillon représentatif nommé Nano1. Les différents régimes de transport sont évidents et illustrés par les schémas représentant la déformation de la barrière tunnel. L'émission de champ (ii) est visible seulement en polarisation négative, pendant que l'allure logarithmique du régime tunnel proprement dit (i)-(iii) est bien visible pour les deux sens de polarisation du dispositif. Les lignes continues

rouge et noire, pratiquement superposées, représentent l'ajustement sur les modèles théoriques $2D$ et $1D$ respectivement (éq. 2.2 et éq. 2.5). Dans le cas d'un modèle $1D$ un seul canal de transmission est pris en compte.

Les Figures 2.5(a,b) montrent le tracé linéaire de la caractéristique courant tension $I(V)$ pour deux échantillons, Nano 1 et Nano 5, présentant des résistances tunnel qui diffèrent de trois ordres de grandeur, $R_{TNano1} = 125 M\Omega$ et $R_{TNano5} = 140 G\Omega$. Les paramètres d'ajustement des deux modèles théoriques considérés, sont essentiellement les paramètres de la barrière tunnel: d , ϕ_L et ϕ_R . Il est important de souligner qu'une analyse complète du transport électronique nécessite l'étude simultanée du régime tunnel et du régime d'émission de champ, afin d'aboutir sans ambiguïté à un seul et unique jeu de paramètres ϕ_L , ϕ_R et d . L'étude d'un seul de ces deux régimes donnerait uniquement une relation entre eux [39]. La masse effective de l'électron traversant la barrière est un paramètre supplémentaire qui apparaît dans l'expression de la transmission (éq. 2.4), que nous avons fixée égale à celle de l'électron libre. Ce choix est supporté par le fait que les caractéristique $I(V)$ mesurées sur plusieurs échantillons fabriqués sur différents substrats isolants (SiO_2 , Al_2O_3) ne semblent pas dépendre du substrat, signe que l'hypothèse que le transport électronique se fasse par le vide (ou air) est très probablement correcte. Chacun des paramètres restants influence de manière différente l'allure de la courbe $I(V)$ de la nanocassure. Les énergies d'extraction jouent plutôt sur la tension à appliquer pour accéder au régime d'émission de champ. L'ensemble des paramètres détermine la résistance tunnel de la nanocassure à faible tension. Le modèle de jonction planaire fait intervenir un paramètre supplémentaire, la surface effective de la jonction, A . Il apparaît dans l'expression du courant comme un pré-facteur de l'exponentielle et il a peu d'impact sur la forme générale de la courbe. La plage de valeurs possibles de ce paramètre supplémentaire est bornée par des considérations géométriques. La limite inférieure de la géométrie de la nanocassure est celle d'un seul canal de conduction, pour laquelle l'aire minimale de la surface de jonction peut être estimée à $A_{min} \sim \frac{\lambda_F^2}{4} \sim 0.1 \text{ nm}^2$, avec $\lambda_F \sim 0.5 \text{ nm}$ pour l'Au. La limite supérieure peut être estimée par l'observation MEB de la nanocassure après réchauffement de l'échantillon de 4 K à 300 K. Cela permet d'évaluer la largeur maximale de la nanocassure, qui multipliée par l'épaisseur d'or déposée lors de la fabrication du nanofil (20 nm), donne l'aire maximale de la surface de jonction. En considérant tous les échantillons étudiés, l'aire maximale A_{max} varie entre $100 - 1000 \text{ nm}^2$. Pour la plupart des échantillons, le meilleur ajustement avec le modèle de jonction planaire s'obtient avec une aire de 10 nm^2 , nous avons donc gardé fixe cette valeur. Dans le tableau 2.1 sont résumés les résultats de la procédure d'ajustement effectuée sur 6 nanocassures formées par électromigration contrôlée. Ces exemples couvrent une vaste gamme de valeurs de résistance tunnel variant sur trois ordres de grandeur, de $125 M\Omega$ à $185 G\Omega$.

Les deux modèles ajustent parfaitement les données expérimentales, comme montré en Fig. 2.5. **La distance entre les électrodes obtenues par électromigration varie dans l'intervalle 1 – 2 nm**, révélant la capacité de fabriquer des interstices parfaitement adaptés à accueillir une molécule unique. Nous trouvons des faibles incertitudes associées à d et $\phi_{L,R}$ respectivement égales à 0.01 nm et 0.01 eV . Des erreurs si faibles sont liées à la dépendance exponentielle du courant par rapport à ces paramètres. L'incertitude sur l'aire est nettement plus importante. Il est possible d'obtenir des courbes d'ajustement non distinguables de celles présentées sur la Fig. 2.5 avec des aires A comprises entre 1 nm^2 et 100 nm^2 , tout en changeant aussi les autres paramètres. Il faut remarquer par contre que le χ^2 est généralement plus important quand l'aire augmente.

Cette analyse traduit la reproductibilité de la fabrication des nanocassures par

Table 2.1: Paramètres d'ajustement pour les échantillons Nano1-2-3-4-5-6. La résistance tunnel R_T est mesurée à faible tension à 4 K. Pour le modèle 1D les paramètres d'ajustement sont la largeur de barrière d exprimée en nm et les hauteurs de barrière ϕ_L et ϕ_R exprimées en eV. Pour le modèle de jonction planaire la surface de la jonction a été fixée à 10 nm^2 .

Nom échantillon	R_T (G Ω)	Modèle Tunnel	d (nm)	ϕ_L (eV)	ϕ_R (eV)
Nano1	0.125	1D	1.18	0.29	0.95
		planaire	1.31	0.23	1.00
Nano2	0.3	1D	1.01	1.06	0.79
		planaire	1.15	1.07	0.78
Nano3	2	1D	0.84	3.71	0.51
		planaire	0.95	3.97	0.4
Nano4	3	1D	2.04	0.29	0.41
		planaire	2.14	0.27	0.39
Nano5	140	1D	1.79	1.24	0.35
		planaire	1.88	1.25	0.31
Nano6	185	1D	1.67	1.56	0.36
		planaire	1.77	1.62	0.29

le processus d'électromigration contrôlée. La valeur moyenne d'hauteur de barrière, après l'ajustement d'un total de 47 nanocassures propres (§2.2), est de 0.7 eV. Cette valeur est bien inférieure au travail de sortie de l'or massif (5 eV) [40]. L'effet de force image, qui n'est pas prise en considération dans notre calcul, bien que connu pour réduire la hauteur et largeur de la barrière, ne suffit pas à expliquer la forte réduction observée dans nos expériences. La réduction de barrière obtenue avec l'expression usuelle de la force image ne dépasse pas le ~ 2 eV pour une largeur de barrière de l'ordre du nm [41]. **La présence d'adsorbats sur les électrodes au moment de leur formation peut expliquer une réduction importante des travaux de sortie.** L'énergie d'extraction d'un métal en couche mince dépend fortement de l'état de surface de l'électrode métallique, en particulier de son état électrique (dipôles) et structurale (adsorbats, défauts). Le processus d'électromigration est réalisé à pression atmosphérique ou sous vide à une pression de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar, même dans ce dernier cas la pression est encore suffisamment élevée pour que des composés contenant carbone, hydrogène, oxygène ou azote puissent être présents [42]. L'influence des adsorbats dans des jonctions nanométriques est un argument de discussion en littérature ayant un poids particulièrement important pour les expériences de microscopie tunnel. Par exemple, des caractéristiques $I(V)$ de contacts atomiques en Au et Pt dans la limite $G \ll G_0$ réalisés par STM dans l'air ont montré un comportement non linéaire attribué à une réduction du travail de sortie dû à la présence d'adsorbats [43]. Une réduction du travail de sortie de l'Au comparable à notre résultat expérimental a été retrouvée pour des expériences de type STM dans l'eau [44], dans des solutions électrolytiques [45] et à l'air [46]. Les travaux de sortie extraits de ces expériences sont dans l'intervalle 0.1 – 2 eV, bien en accord avec nos résultats. D'un point de vue théorique, plusieurs travaux ont traité par exemple l'influence de l'eau [47, 48] et des monocouches moléculaires [49] sur les travaux de sortie des surfaces métalliques. La plus petite valeur de travail de sortie prédite dans ces cas est

de 2 eV [47]. Des études expérimentales effectuées sur des surfaces de tungstène ont montré que la présence de dipôles électriques à la surface peut réduire d'un facteur 2 l'énergie d'extraction des électrons, une fine couche de yttrium et oxygène sur une surface de tungstène permet de diminuer son énergie d'extraction de 4,6 eV à 2 eV [50]. Il a été montré théoriquement que la présence d'impuretés sur une surface de Cu induit une polarisation de surface impliquant une réduction significative du travail de sortie [51]. La présence de défauts est un autre effet capable de produire une réduction des travaux de sortie des surfaces métalliques. Expérimentalement il a été montré que le travail de sortie mesuré sur une surface d'Au peut varier localement, en particulier des valeurs de l'ordre de 0.1 eV dans les zones de lignes manquantes d'une surface d'Au(110) reconstruite ont été extraites par STM en condition d'ultra vide [52]. L'ensemble de ces observations expérimentales présentes en littérature, permet d'assimiler les nanocassures métalliques obtenues par électromigration à des contacts réalisés par STM. Le processus d'électromigration résulte en deux électrodes dont la structure cristalline n'est pas régulière et des effets similaires à ceux qui sont mesurés en spectroscopie STM peuvent rentrer en compte.

2.3.3 Artefacts dans les nanocassures dus aux agrégats métalliques

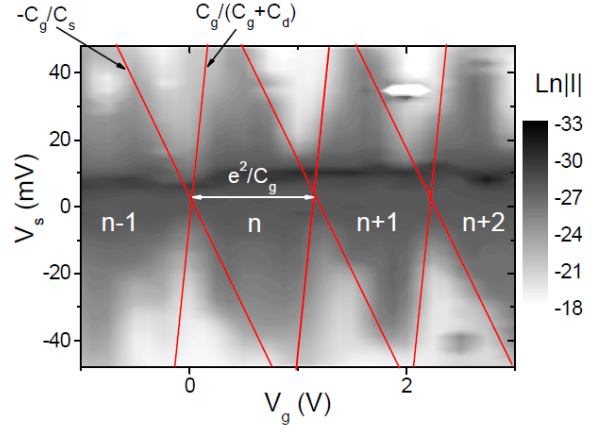
Lors de l'étape d'électromigration, un ou plusieurs agrégats métalliques peuvent facilement rester piégés entre les électrodes. La taille de ces agrégats peut varier de quelques nm à quelques dizaines de nm. Dans le cas des toutes petites tailles, cela se traduit par la réalisation d'une boîte quantique tout à fait comparable à ce qui serait obtenu en piégeant quelques molécules dans la nanocassure. Selon le couplage entre l'îlot métallique et les électrodes, qui ne peut pas être prévu ni contrôlé, plusieurs phénomènes sont observables à basse température. D'un couplage faible à fort, on passe d'un régime de transport électronique dominé par les interactions électrostatiques au niveau de l'agrégat, où ajouter un électron sur celui-ci coûte l'énergie de charge, E_c , et le passage des électrons à travers l'îlot se fait par tunneling séquentiel, à un régime dans lequel le recouvrement entre la fonction d'onde électronique et les niveaux discrets de l'îlot est si important qu'il induit des fluctuations de charge dans l'îlot. Dans le cas d'un couplage intermédiaire, d'autres processus tunnel d'ordre supérieur comme du co-tunneling élastique et inélastique interviennent aussi.

Nous avons pu mettre en évidence comment **les nanocassures obtenues à partir d'un processus d'électromigration peuvent facilement donner lieu à des artefacts dus aux agrégats métalliques** pouvant rester coincés dans la nanocassure.

La Figure 2.6 montre le diagramme de stabilité d'une nanocassure avec une grille latérale obtenue par électromigration non contrôlée (nanocassure créée en une seule rampe de tension) à $T=4$ K. Le logarithme de la valeur absolue du courant est représenté en fonction de la tension de grille V_g et de la tension entre source et drain V_{ds} (égale à la tension de la source V_s , l'électrode de drain étant à la masse). Les zones sombres correspondent à des faibles valeurs de courant et les zones claires à une exaltation de courant. Plusieurs états de charge dans l'îlot sont visibles, mais aucun état excité: l'écart énergétique entre deux niveaux de l'îlot, $\Delta\epsilon_n$, est probablement faible devant l'énergie thermique $k_B T$ ($\sim 400\mu\text{V}$ à 4 K). L'analyse de la Fig. 2.6 (lignes rouges continues) permet d'extraire les paramètres caractéristiques de l'agrégat, notamment l'énergie de charge, $E_c \sim 50\text{ meV}$, les capacités respectivement vers la grille, $C_g \sim 0.16\text{ aF}$, et la source et le drain, $C_s = C_d \sim 1.9\text{ aF}$. En approximant la forme de l'agrégat métallique à celle d'une sphère de rayon R dans le vide, la capacité totale de l'îlot vaut $C_\Sigma = 4\pi\epsilon_0 R$ et on peut extraire $R \sim 10\text{ nm}$.

La Figure 2.7 montre un autre exemple de nanocassure créée sur une grille arrière en Al/AlO ,

Figure 2.6: Logarithme de la valeur absolue du courant I en nA en fonction de la tension de grille V_g et de la tension de source V_s . Les droites rouges sont tracées pour aider la détermination des paramètres caractéristiques de l'îlot.



obtenue par un processus de électromigration contrôlée à température ambiante sous vide ($\sim 10^{-6}$ mbar). Les mesures de transport attestent la présence d'un pic à tension nulle dans la conductance, signe de la présence d'un agrégat métallique (Fig. 2.7 (a)). Une étude en température a permis de reconnaître en ce pic la signature d'une interaction Kondo (Fig. 2.7 (b)).

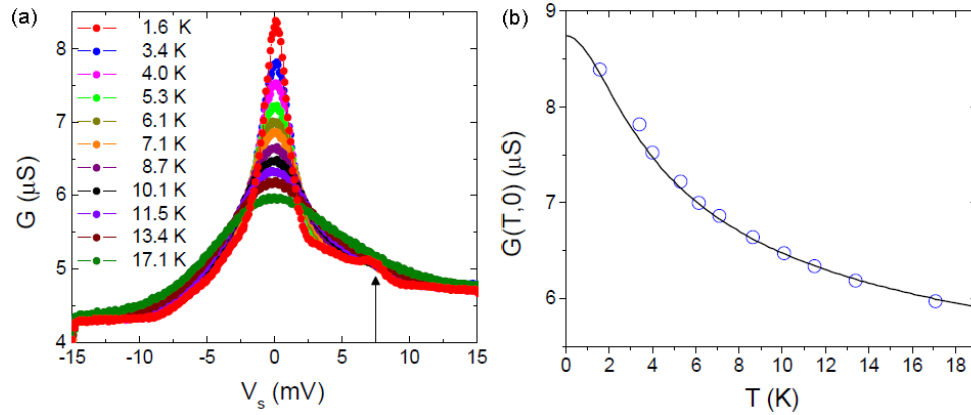


Figure 2.7: (a) Mesure de la conductance différentielle en fonction de la température pour un échantillon présentant un pic à tension nulle. (b) Allure du maximum de conductance à tension nulle en fonction de la température. La ligne continue noire est le meilleur ajustement trouvé avec le modèle Kondo, avec $T_K = 10.4$ K.

L'allure en température de la conductance à tension nulle (Fig. 2.7 (b)) et est bien décrite par la relation empirique:

$$G(T, V = 0) = G_0 \left[1 + \left(2^{\frac{1}{s}} - 1 \right) \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right]^{-s} + G_{el} \quad (2.6)$$

avec les paramètres d'ajustement $G_0 = 4.6 \mu\text{S}$, $G_{el} = 4.1 \mu\text{S}$, $s = 0.22$ et $T_K = 10.4$ K. Dans cet exemple donc, l'îlot joue le rôle d'impureté et son spin est lié à une occupation de l'îlot par un nombre impair d'électrons. La mer d'électrons provenant des électrodes se couple dans un état de singulet au spin de l'impureté en réalisant son écrantage.

Ces observations expérimentales permettent de comprendre que la formation d'agrégats métalliques dans une nanocassure obtenue par électromigration est statistiquement très probable. Ces agrégats peuvent avoir des dimensions comparables à celle d'une molécule et produire par conséquent des signatures expérimentales difficiles à interpréter et à discerner d'une signature moléculaire. Il est alors fondamental de rechercher dans le diagramme de stabilité des signatures expérimentales caractéristiques de la molécule attendue, comme l'excitation d'états vibrationnels.

2.4 FLUCTUATIONS DE CONDUCTANCE DANS LES NANOCASSURES MÉTALLIQUES

L'étude complète effectuée au paragraphe §2.3 ne peut pas discriminer sans ambiguïté entre les deux modèles possibles de transport électronique dans ces nanostructures: un modèle unidimensionnel de type "contact atomique" à un seul canal de conduction ou un modèle de "jonction tunnel" comprenant un grand nombre de modes de faible transmission. Les propriétés de transport intrinsèques, liées à la dimension nanométrique des nanocassures, à ce niveau restent donc mal comprises.

Pour compléter cette caractérisation, **nous avons étudié les effets de cohérence électronique induisant des fluctuations de conductance dans les nanocassures électromigrées**. Dans ce paragraphe je présenterai des mesures de fluctuations de conductance dans des nanofils en Au interrompus par des nanocassures obtenues par électromigration contrôlée. La nanocassure joue le rôle d'injecteur d'électrons qui permet de changer l'énergie des électrons qui traversent le nanofil, paramètre qui ne peut pas être contrôlé dans un nanofil continu. Ce travail est essentiellement l'objet du stage de M2 de P. Petit, que j'ai encadré avec A. Anthore.

Les fluctuations de conductance sont une des manifestations de la nature quantique du transport électronique dans les systèmes cohérents. Le transport électronique dans les systèmes métalliques de petite taille ($\sim \mu\text{m}$) en présence de faible désordre a été bien compris dans les années '80 [53–58]. Les électrons de conduction diffusent sur une distance caractéristique donnée par le libre parcours moyen l_e (10 – 100 nm), qui dépend du désordre dû aux impuretés statiques, aux imperfections du réseau, aux bords de grains et aux dimensions finies du système. La cohérence quantique persiste dans les systèmes diffusifs, tant que les processus qui la détruisent, tels que la diffusion inélastique électron-phonon, électron-électron et la diffusion avec renversement du spin, ne rentrent pas en jeu. La température est aussi une source de décohérence, l'observation d'effets cohérents dans le transport mésoscopique est limitée aux basses températures, ou autrement dit le système doit être caractérisé par une longueur thermique $L_T = \sqrt{\hbar D / k_B T_e}$ (avec T_e la température électronique) supérieure à la longueur de cohérence de phase, $L_T > L_\phi$. À basse température ($< 1\text{ K}$) les électrons de conduction restent cohérents sur une distance donnée par L_ϕ , qui peut être de l'ordre de $\sim 10\ \mu\text{m}$. À cette échelle, des interférences quantiques entre plusieurs chemins électroniques diffusifs peuvent avoir lieu, produisant des corrections à la résistance électronique telles que les corrections dues à la localisation faible et aux fluctuations universelles de conductance (UCF) [53, 54].

Les UCF se manifestent comme des fluctuations reproductibles et aperiodiques qui dépendent de l'échantillon mesuré. La conductance peut fluctuer en fonction d'un paramètre externe comme le champ magnétique [56, 59] ou une tension de grille [60, 61] et l'amplitude de ces oscillations est de l'ordre du quantum de conductance:

$$\sqrt{\delta G^2} = \sqrt{G^2 - \bar{G}^2} \simeq \frac{e^2}{h} \quad (2.7)$$

où $\bar{G}$ est la conductance moyenne du système.

Cela est vrai indépendamment de la taille de l'échantillon et du degré de désordre. Par contre la valeur absolue de la conductance dépend de la réalisation microscopique du désordre et varie donc d'un échantillon à l'autre. Par l'hypothèse ergodique, appliquer une perturbation externe qui modifie la phase électronique, tel qu'un champ magnétique, est équivalent à changer le désordre dans l'échantillon. La phase acquise par un électron sur un chemin p est donnée par l'intégrale du potentiel vecteur $\mathbf{A}$ sur le chemin considéré et la différence de phase entre deux chemins p, p' qui interfèrent formant une boucle est alors donnée par:

$$\Delta\phi_{p,p'}(B) = 2\pi \frac{\Delta\Phi_{p,p'}}{\Phi_0} \quad (2.8)$$

où $\Phi_0 = h/e$ le quantum de flux, $\Delta\Phi_{p,p'}$ la variation de flux magnétique associée aux deux chemins p, p' , et $\Delta\Phi_{p,p'}$ est égale à $\Delta B \times S$ avec S la surface enfermée par les chemins diffusifs. Une variation de phase de $\Delta\Phi_{p,p'} = 2\pi$ se produit pour $\Delta B = \Phi_0/S$, qui représente l'échelle typique des fluctuations de conductance en fonction du champ magnétique.

Une autre manière de changer la phase électronique est d'agir sur l'énergie des électrons. La différence de phase entre deux trajectoires p et p' , induite par une variation de l'énergie des électrons, est proportionnelle à la variation d'énergie même ΔE et à la différence $\Delta t_{p,p'}$ de temps de parcours des deux trajectoires. Cette différence de temps de parcours est de l'ordre du temps de Thouless [62] $\tau_D = L^2/D$ (où L est la longueur de l'échantillon et D la constante de diffusion), qui représente le temps moyen nécessaire à un électron pour traverser l'échantillon entier.

$$\Delta\phi_{p,p'}(\Delta E) \sim \frac{\Delta E}{h} \tau_D \quad (2.9)$$

L'échelle d'énergie typique des fluctuations de conductance dans ce cas est donc l'énergie de Thouless, $E_T = h/\tau_D$.

Les UCF ont été étudiées théoriquement et expérimentalement non seulement pour les conducteurs mésoscopiques [56–58], mais aussi dans le cas particulier de nanofils interrompus par une jonction tunnel [63–66] ou par un contact atomique [67–69]. Nous nous sommes inspirés de ces deux cas limites pour comprendre les fluctuations de conductance dans les nanofils interrompus par une nanocassure obtenue par électromigration. Dans la suite je présenterai brièvement les deux modèles théoriques considérés.

2.4.1 Modèles théoriques de fluctuations de conductance pour une nanocassure métallique

La présence d'une jonction tunnel ou d'un contact ponctuel balistique interrompant un nanofil diffusif, permet de changer de manière contrôlée l'énergie des électrons dans le fil. Dans le cas d'un nanofil continu, une différence de potentiel appliquée à ses bornes se distribue entièrement sur sa longueur, les électrons ressentent le champ électrique partout dans l'échantillon. Par conséquent augmenter la différence de potentiel implique que l'énergie de tous les électrons est changée, tous les électrons participent à changer les contributions à la conductance dues aux

interférences. En présence d'une jonction tunnel (ou un contact ponctuel), une différence de potentiel appliquée reste localisée sur la jonction (contact) et seulement les électrons de conduction qui sont rétrodiffusés vers la jonction (contact) par les impuretés vont produire des interférences et contribuer à la conductance. Une jonction tunnel ou un contact ponctuel agissent comme injecteurs d'électrons dans une gamme d'énergie donnée par la tension appliquée.

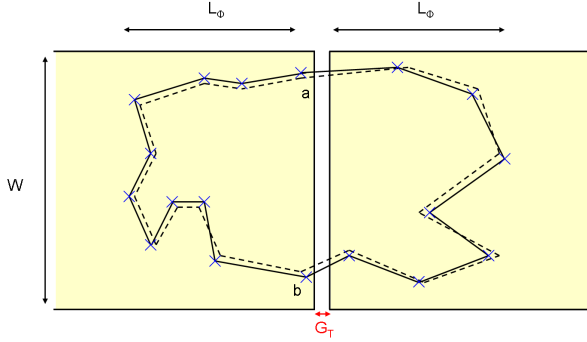


Figure 2.8: Transport diffusif dans un nanofil interrompu par une jonction tunnel. Les trajectoires électroniques (i. e. lignes noire continue et pointillée) qui forment des boucles fermées autour de la jonction sont responsables des oscillations de conductance. L'extension maximale des trajectoires diffuses dans les électrodes est $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$

Y. Nazarov a étudié théoriquement l'effet des interférences quantiques dans un nanofil métallique interrompu par une jonction tunnel en 1993 [70]. Le modèle de Nazarov consiste en deux électrodes métalliques séparées par une jonction tunnel comme représenté en Fig. 2.8. Les électrons suivent des trajectoires diffusives dans les électrodes et certains sont rétrodiffusés vers la jonction. Les lignes continue et pointillée dans la Fig. 2.8 représentent un exemple de deux trajectoires qui suivent le même chemin diffusif traversant la jonction mais qui possèdent une différence d'énergie ε . Si le temps caractérisant la cohérence du système τ_ϕ est inférieur à $\frac{\hbar}{\varepsilon}$, ces deux trajectoires se propagent de manière cohérente et peuvent interférer. Ces types de chemins sont alors responsables des fluctuations de conductance. En suivant la modélisation de Nazarov [70], les effets d'interférence dans chaque électrode impliquent l'existence d'un spectre discret de niveaux d'énergie électronique des deux côtés espacés en moyenne de $\Delta_{L,R}$ (avec L et R pour l'électrode de gauche et droite respectivement) et caractérisé par une largeur $\gamma = \hbar/\tau_\phi$. Un électron peut traverser la jonction par effet tunnel si d'un côté à l'autre de la jonction un niveau occupé est aligné avec un niveau vide. Le calcul de la variance de la conductance $\langle \delta G^2 \rangle$ normalisé à la conductance tunnel G_T donne alors :

$$\frac{\langle \delta G^2 \rangle}{G_T^2} \sim \frac{eV}{\gamma^3} \Delta_L \Delta_R \quad (2.10)$$

Cette relation peut être écrite en fonction du quantum de conductance G_0 et des résistances R_L^ϕ , R_R^ϕ formées à droite et gauche par les électrodes sur une distance L_ϕ [71].

$$\frac{\langle \delta G^2 \rangle}{G_T^2} \sim \frac{eV}{\gamma} G_0^2 R_L^\phi R_R^\phi \quad (2.11)$$

L'éq. 2.11 montre que les fluctuations de conductance ne sont pas universelles en présence d'une jonction tunnel mais varient linéairement avec la tension et elles sont en particulier proportionnelles au nombre eV/γ de niveaux d'énergie dans l'intervalle eV au-dessus de l'énergie de Fermi. La présence de la jonction permet donc de varier ce nombre de niveaux de manière contrôlée, chose impossible dans des nanofils mésoscopiques continus.

Les fluctuations de conductance peuvent être caractérisées à travers la fonction d'autocorrélation qui dépend de la cohérence du système. Van Oudenaarden et co-auteurs [63]

en ont donné une expression pour le cas particulier d'un fil métallique interrompu par une jonction tunnel:

$$\begin{aligned} \langle \delta G(V, B) \delta G(V + \Delta V, B + \Delta B) \rangle_{tun} &= \frac{4VG_T^2}{\pi e \hbar (\rho V_m)^2} \\ &\times \int_0^\infty P_{cl}^2(t) \cos\left(\frac{e}{\hbar} \Delta V t\right) e^{-2t/\tau_\phi} e^{-t/\tau_B} J_1^2\left(\frac{e}{\hbar} V_m t\right) dt \end{aligned} \quad (2.12)$$

où ρ est la densité d'états électroniques dans les électrodes, $P_{cl}(t)$ la probabilité classique de l'électron de retour à la position initiale, τ_ϕ et τ_B les temps caractéristiques de décohérence dus aux processus inélastiques et au champ magnétique respectivement. J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre, qui tient compte du déphasage dû à l'amplitude V_m de la tension *ac* appliquée. Ici l'index "*tun*" fait référence au cas spécifique en question d'une jonction tunnel. La probabilité de retour à l'origine $P_{cl}(t)$ apparait au carré parce que les électrons qui contribuent aux fluctuations sont ceux qui reviennent vers la jonction dans les deux électrodes. Dans le cas unidimensionnel $P_{cl}(t) = \frac{1}{S} \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}$, où S est la section transverse des électrodes. Le cutoff τ_B

lié au déphasage induit par le champs magnétique est exprimé par $\tau_B = 12 \left(\frac{\hbar}{e \Delta B} \right)^2 \frac{1}{2DW^2}$.

Les fluctuations de conductance d'un fil d'*Al* interrompu par une jonction tunnel (*Al* – *Al*₂*O*₃ – *Al*) ont été mesurées expérimentalement dans les années '90 [63]. Les auteurs ont pu mettre en évidence l'existence de fluctuations à basse température (20mK) en fonction de la tension et du champ magnétique, en retrouvant la loi de linéarité en tension exprimée par les éqs. 2.10 et 2.11. L'analyse de la fonction d'autocorrélation en fonction de la tension et du champ magnétique leur a permis d'extraire les paramètres caractéristiques du système, tels que le temps de décohérence et la constante de diffusion, retrouvant les propriétés intrinsèques du métal composant les électrodes.

La limite opposée d'une jonction tunnel est celle d'un contact balistique connecté de part et d'autre à des électrodes diffusifs. Des fluctuations de conductance ont été aussi mesurées dans ce cas dans les années '90 en fonction de la tension et du champ magnétique [67–69, 72, 73]. L'origine des fluctuations est analogue à celle mesurée dans les fils diffusifs, mais leur amplitude dépend de la probabilité de transmission des canaux composants le contact. Pour comprendre qualitativement cet effet on peut reprendre l'image simple développée dans [67]. Considérons un contact avec un seul canal de conduction caractérisé par les coefficients de transmission et réflexion t et r pour les électrons provenant de l'électrode de gauche et t' et r' pour les électrons provenant de l'électrode de droite (Fig. 2.9) avec $T = |t|^2 = |t'|^2$ et $R = |r|^2 = |r'|^2 = 1 - T$, T et R étant la probabilité de transmission et réflexion respectivement. Considérons un électron provenant de l'électrode de gauche transmis avec une amplitude t vers l'électrode de droite. Il peut être diffusé en arrière vers le contact avec une amplitude de probabilité a et réfléchi de nouveau par le contact dans l'électrode de droite avec une amplitude r' . Les deux ondes, celle transmise directement (t) et celle ayant subi une diffusion vers le contact suivie par une réflexion vers l'électrode (tar'), interfèrent et modifient ainsi la conductance totale du système. Le même processus peut se produire dans l'électrode de gauche.

Le phénomène d'interférence est lié à la phase accumulée le long des trajectoires électroniques, cela dépend de l'énergie des électrons et de la distance parcourue dans les électrodes diffusifs. Par conséquent un changement d'énergie électronique de eV implique une variation

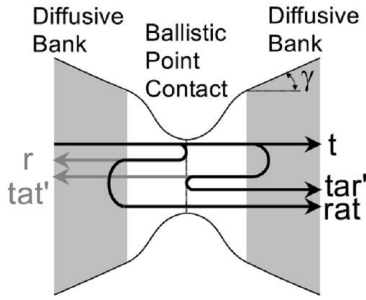


Figure 2.9: Interférences quantiques dans un contact atomique ponctuel. Les électrodes diffusives (en gris) sont liées à une région ballistique (en blanc) représentant le contact ponctuel quantique. Les flèches représentent les onde électroniques transmises (en noire) ou réfléchies (en gris) avec leur respective probabilités [67].

de phase. De manière analogue au cas de la jonction tunnel, le contact atomique ponctuel a le rôle d'injecteur d'électrons. Dans cette image, il est clair que si la probabilité de transmission T est égale à 0 ou 1 ces phénomènes d'interférence disparaissent totalement [67, 68, 74]. La méthode des jonctions mécaniques à cassure est typiquement utilisée pour créer des contacts atomiques ponctuels [75], en ouvrant et refermant le contact un réarrangement atomique est induit réalisant ainsi une configuration différente du désordre. Les fluctuations de conductance ont été mesurées avec cette méthode sur une large gamme d'éléments métalliques avec différentes valences chimiques, démontrant la propriété de saturation de la transmission: les éléments monovalents ont tendance à former des canaux parfaitement transmis, dans ce cas une suppression des fluctuations a pu être constatée expérimentalement [67, 68].

L'expression de la fonction de corrélation des fluctuations de conductance en fonction de la tension pour le cas d'un contact atomique avec N canaux de transmission a été dérivée par Ludoph et co-auteurs [67]:

$$\langle \delta G(V + \Delta V) \delta G(V) \rangle = \sum_{n=1}^N 4 \left(\frac{2e^2}{h} T_n \right)^2 (1 - T_n) \int_0^\infty P_{cl}(t) \cos \frac{e\Delta V t}{\hbar} e^{-t/\tau} dt \quad (2.13)$$

où T_n est la probabilité de transmission du mode n et τ_ϕ le temps de cohérence de phase. Pour chaque mode la probabilité classique, $P_{cl}(t)$, de retour au contact par unité de temps est exprimée par $P_{cl}(t) = \frac{v_F}{2\sqrt{3\pi}k_F^2(Dt)^{3/2}(1-\cos\gamma)}$, avec v_F et k_F la vitesse et le vecteur d'onde de Fermi et γ l'angle d'ouverture de la région diffusive dans les électrodes, supposée de forme conique.

Afin de tenir compte de l'effet d'un champ magnétique, de manière analogue au cas de la jonction tunnel, cette distribution doit être multipliée par un facteur e^{-t/τ_B} . De plus le déphasage induit par la modulation ac appliquée (V_m) pour la mesure de conductance peut être calculé explicitement [67] et implique l'introduction de la fonction de Bessel de premier ordre J_1 . En tenant compte de ces termes correctifs et dans le cas simple d'un contact avec un seul canal de transmission de probabilité T , nous avons actualisé l'expression de la fonction d'autocorrélation 2.13 qui devient:

$$\begin{aligned} \langle \delta G(V, B) \delta G(V + \Delta V, B + \Delta B) \rangle_{ato} &= \left(\frac{2e}{h} \right)^2 \frac{16T^2(1-T)}{V_m^2} \\ &\times \int_0^\infty \left(\frac{\hbar}{t} \right)^2 P_{cl}(t) \cos \left(\frac{e}{\hbar} \Delta V t \right) e^{(-t/\tau)} e^{(-t/\tau_B)} J_1^2 \left(\frac{e}{\hbar} V_m t \right) dt \end{aligned} \quad (2.14)$$

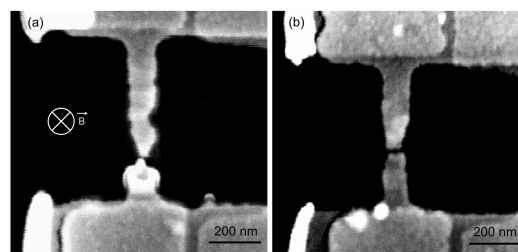
Ici l'index "ato" fait référence au modèle de contact ponctuel. Nous avons mesuré expérimentalement des fluctuations de conductance dans les nanocassures métalliques obtenues par électromigration, que nous avons décrites en utilisant les deux expressions des fonctions d'autocorrélation dans les deux limites d'analyse du transport électronique dans les nanocassures (éq. 2.12 et éq. 2.14). Il faut noter que la probabilité classique de retour $P_d(t)$ apparaît à une puissance différente dans les deux modèles. Dans le cas d'une jonction tunnel, les trajectoires diffusives qui contribuent aux fluctuations de conductance sont des boucles étalées sur les deux électrodes incluant la jonction, d'où une dépendance au carrée en $P_d(t)$ dans l'éq. 2.12. Dans le cas d'un contact ponctuel, les interférences quantiques contribuant aux fluctuations de conductance se réalisent entre l'onde électronique transmise dans une des électrodes et celle qui, une fois transmise, est rétrodiffusée vers le contact avec une probabilité $P_d(t)$ et réfléchi de nouveau vers la même électrode. Cela explique la dépendance linéaire en $P_d(t)$.

Alors que pour un nanofil diffusif interrompu par une jonction tunnel une variation linéaire des fluctuations de conductance avec la tension appliquée (2.11) a été mesurée expérimentalement [63], dans le cas d'un contact ponctuel quantique, il a été prouvé expérimentalement que l'amplitude des fluctuations est constante en fonction de la tension V tant que la cohérence de phase est préservée. Dès que l'interaction électron-phonon entre en jeu et détruit la cohérence, une diminution des amplitudes des fluctuations a été en revanche observée [69, 72, 73].

2.4.2 Résultats expérimentaux

Les nanocassures sur lesquelles nous avons effectué des mesures de fluctuation de conductance ont été fabriquées comme décrit au paragraphe §2.2 [3] à température ambiante et sous vide. L'étape finale de formation de la nanocassure a été légèrement changée dans ce cas: nous avons interrompu la procédure d'amincissement du nanofil dès que la conductance atteint une valeur de $3 - 4G_0$, et nous avons ensuite laissé le nanofil se casser spontanément en profitant de la diffusion des atomes d'Or à température ambiante [76]. Après une évolution spontanée de quelque heure, la valeur de la conductance devient stable de l'ordre de $\sim 0.1G_0$. Les mesures de fluctuations de conductance sont ensuite réalisées dans un cryostat à dilution, à une température de base de 60 mK. Après refroidissement la conductance de l'échantillon diminue typiquement de presque un ordre de grandeur ($\sim 0.01G_0$). Deux exemples de nanocassures formées suivant ce protocole sont présentées en Fig. 2.10 (a) et (b). Les résultats expérimentaux obtenus sur ces deux échantillons, référencés comme A et B, seront montrés dans la suite. L'électromigration induit une cassure asymétrique, la longueur des électrodes formées est de ~ 100 et ~ 400 nm dans le cas de l'échantillon A (fig. 2.10 (a)) et ~ 200 et ~ 300 nm pour l'échantillon B (fig. 2.10 (b)). Dans les deux cas la conductance à basse température est de $0.0086G_0$ et $0.050G_0$ respectivement.

Figure 2.10: Images MEB de deux échantillons A (a) et B (b) avec des nanocassures produites par électromigration d'un nanofil d'or. La longueur des électrodes est asymétrique $\sim 100 - 400$ nm pour l'échantillon A (a) et $\sim 200 - 300$ nm l'échantillon B (b).



Les Figures 2.11 (a) et (b) montrent les fluctuations de conductance pour les deux échan-

tillons A et B respectivement, en fonction de la tension appliquée pour différentes valeurs du champ magnétique dans la gamme 0 – 1.3 T. Ces fluctuations sont bien évidentes et reproductibles. Pour les deux échantillons nous avons pu constater une suppression de conductance à tension nulle $V = 0$ pour toutes valeurs du champ magnétique appliqué (cela est plus évident pour l'échantillon B). Cette suppression peut être expliquée par la théorie du blocage de Coulomb dynamique, qui résulte du tunneling inélastique des électrons à travers la nanocassure par excitation d'un mode électromagnétique dans l'environnement. Dans l'inset de la Fig. 2.11 (b) une analyse quantitative de la suppression de conductance à 1.1 T est présentée suivant la description théorique de la ref. [77]. L'environnement dissipatif est représenté par une capacité C en parallèle et une résistance R en série avec la jonction. La résistance série est fixée à l'impédance du vide à haute fréquence $R = 377 \Omega$ et l'ajustement théorique permet d'extraire la capacité $C = 10 \pm 6 \text{ fF}$ et la température électronique $T_e = 500 \pm 100 \text{ mK}$. Cela est en accord avec la température induite par l'excitation *ac*. Une amplitude $V_m = 30 \mu\text{V}$ à une fréquence $f = 77 \text{ Hz}$ ont été utilisés pour la détection synchrone et cela correspond à une température de 360 mK.

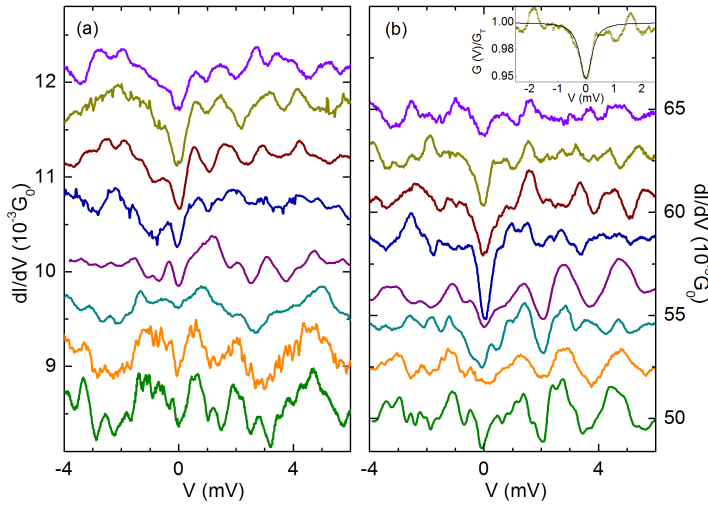


Figure 2.11: Conductance des échantillons A (a) et B (b) en fonction de la tension dans la gamme $-4 \text{ mV} \leq V \leq 6 \text{ mV}$ pour différentes valeurs du champ magnétique (du bas vers le haut $B=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3 \text{ T}$). Les courbes sont décalées verticalement pour clarté. Inset: ajustement de l'anomalie à tension nulle de la courbe $G(V)$ à $B = 1.1 \text{ T}$ par le modèle de blocage de Coulomb dynamique.

Les Figures 2.12 (a) et (b) montrent de manière analogue les fluctuations de conductance pour les deux échantillons A (fig. 2.10 (a)) et B (fig. 2.10 (b)) respectivement en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes valeurs de la tension de polarisation dans la gamme 1 – 10 mV. Ces fluctuations sont aussi bien reproductibles et nous avons vérifié qu'elles sont bien symétriques par rapport à $B = 0 \text{ T}$.

Nous avons donc analysé ces oscillations de conductance sur la base des modèles théoriques discutés dans le §2.4.1. La Figure 2.13 (a) et (b) montre la fonction de corrélation $F(\Delta B, \Delta V) = \langle \delta G(V, B) \delta G(V + \Delta V, B + \Delta B) \rangle / \langle \delta G(V, B)^2 \rangle$ pour $\Delta B = 0$ en fonction de ΔV respectivement pour les deux échantillons. Les données sont moyennées sur toutes les valeurs de champ magnétique explorées et les points expérimentaux à $V = 0$ ne sont pas considérés. Dans les insets des Fig. 2.13 (a) et (b) la fonction de corrélation $F(\Delta B, \Delta V)$ pour $\Delta V = 0$ en fonction de ΔB est montrée pour les deux échantillons à $V = 1.1 \text{ mV}$.

Pour réaliser la procédure d'ajustement nous avons d'abord traité les données $F(\Delta B = 0, \Delta V)$ en fixant les paramètres géométriques du nanofil, connus par la fabrication, et la constante de diffusion $D = 0.005 \text{ m}^2/\text{s}$ calculée par la relation d'Einstein, en considérant la résistivité du nanofil avant électromigration. Cette dernière hypothèse peut être faite $F(\Delta B = 0, \Delta V)$

Figure 2.12: Conductance des échantillons A (a) et B (b) en fonction du champ magnétique dans la gamme $0.5 \text{ T} < B \leq 5.5 \text{ T}$ pour différentes valeurs de la tension appliquée (du bas vers le haut $V = 1.1, 2.7, 4.1, 6.1, 7.1, 8.1, 10.1 \text{ mV}$ pour l'échantillon A et $V = 1.1, 3.1, 5.1, 7.1, 9.1, 11.1 \text{ mV}$ pour l'échantillon B). Les courbes sont décalées verticalement pour clarté.

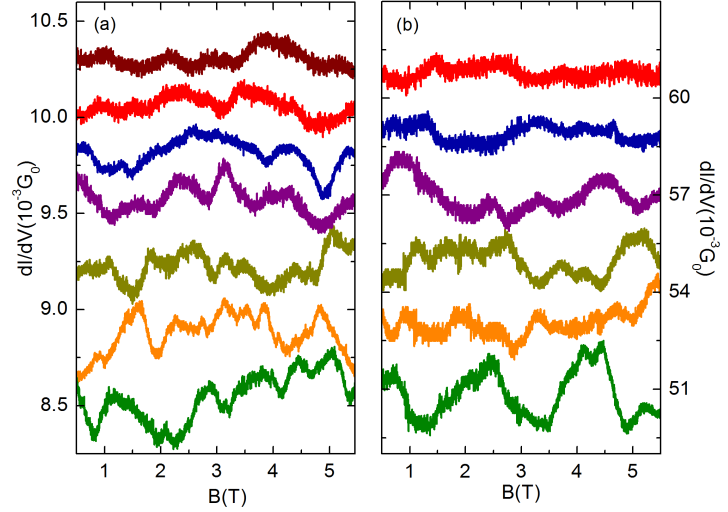
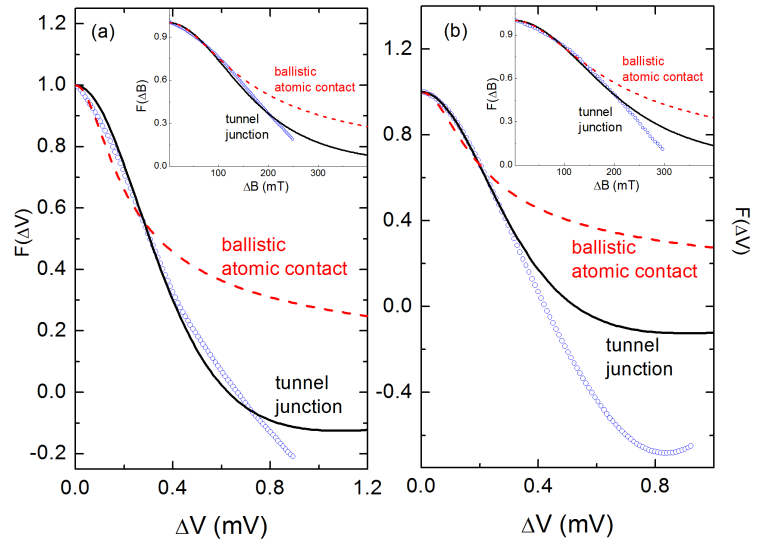


Figure 2.13: Fonction de corrélation normalisée (points bleus) pour les échantillons A (a) et B (b) en fonction de ΔV . Insets: fonction de corrélation normalisée en fonction de ΔB . Les données sont ajustées avec les modèles de jonction tunnel (ligne noire continue) et contact atomique ponctuel (ligne rouge pointillée).



étant faiblement dépendant de D . Tous ces paramètres entrent dans l'expression de $P_d(t)$ pour les deux modèles, de plus dans le cas du contact atomique ponctuel nous avons choisi l'angle d'ouverture de la région diffusive dans les électrodes γ égal à 45° . De cette manière le seul paramètre libre de fit pour la fonction $F(\Delta B = 0, \Delta V)$ dans les deux modèles est le temps de cohérence de phase τ . Le résultat de l'ajustement pour les deux échantillons A et B est montré dans les panneaux principaux des Fig. 2.13 (a) et (b) respectivement pour le cas d'une jonction tunnel (courbe continue noire) ou d'un contact ponctuel atomique (courbe pointillée rouge). Pour les deux cas la valeur de τ extraite est de $\tau = 2.3 \pm 0.3 \text{ psec}$. Les ajustements montrent que **le modèle de nanofil interrompu par une jonction tunnel semble le plus approprié à la reproduction des résultats expérimentaux**. Cette conclusion est en faveur de l'idée que, bien qu'à la fin de la procédure d'électromigration les plateaux de conductance indiquent la formation d'un contact ponctuel atomique, il est fort probable que pendant le refroidissement le réarrangement atomique aboutit à une reconfiguration, avec un nombre très grand de canaux de conduction faiblement transmis, mieux décrit par un modèle de type

jonction tunnel. L'ajustement des données de $F(\Delta B, \Delta V = 0)$ est fait à la suite en fixant la valeur de τ au résultat précédent et en laissant la constante D comme seul paramètre libre. Cette fois-ci, en fait, la fonction $F(\Delta B, \Delta V = 0)$ dépend fortement de D par l'intermédiaire du terme τ_B dans e^{-t/t_B} . Le résultat est montré dans les insets des Fig. 2.13 (a) et (b). La valeur de la constante de diffusion ainsi déterminée est de $D = 0.006 \text{ m}^2/\text{s}$, en accord avec l'estimation déjà donnée. De plus cet ajustement confirme le meilleur accord avec le modèle de type jonction tunnel.

La connaissance de τ permet d'estimer la longueur de cohérence $L_\phi = \sqrt{D\tau} \approx 110 \text{ nm}$. Ce résultat est bien inférieure à la longueur de cohérence de phase attendue pour de l'Au à basse température de $20 - 30 \text{ } \mu\text{m}$. La température n'est pas un facteur limitant, étant donné que la longueur de cohérence thermique $L_T = \sqrt{\hbar D / k_B T_e} \simeq 280 \text{ nm}$ pour une température électronique $T_e = 500 \text{ mK}$ est supérieure à la longueur de cohérence de phase estimée. La géométrie de l'échantillon apparaît comme le facteur limitant. En fait, l'échelle caractéristique des fluctuations de conductance en fonction de l'énergie est donnée par l'énergie de Thouless, $E_T = \hbar D / L^2$. En considérant que l'échelle typique expérimentale des fluctuations observées est de l'ordre de $\Delta V \sim 1 - 2 \text{ mV} \approx \hbar D / L_\phi^2$, nous pouvons en extraire une estimation de la longueur de cohérence de phase de $L_\phi \sim 100 - 140 \text{ nm}$, en accord avec l'estimation précédente. Cette valeur est très proche de la taille typique des nanofils formant les électrodes de part et d'autre de la nanocassure. En particulier, comme montré en Fig. 2.10, après formation de la nanocassure, l'électrode la plus courte a approximativement toujours une longueur de $\sim 100 \text{ nm}$.

Le modèle de UCF dans nanofil interrompu par une jonction tunnel prévoit que les fluctuations de conductance varient linéairement avec la tension appliquée [63]. La Figure 2.14 montre la variance $\langle \delta G(V, B)^2 \rangle = \langle \delta G^2 \rangle$ calculée sur les courbes de magnétoconductance $G(B)$ de la fig. 2.14 normalisée au carré de la conductance moyenne G_T en fonction de la tension appliquée V . Pour chaque valeur de V , la variance est estimée comme $\langle \delta G^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n (G_i - G_T)^2}{n - 1}$, avec n le nombre de points expérimentaux.

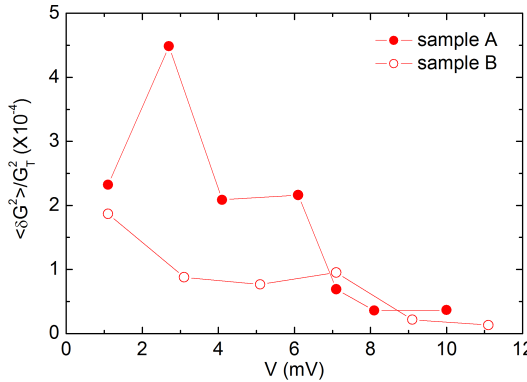


Figure 2.14: Variance $\langle \delta G(V, B)^2 \rangle = \langle \delta G^2 \rangle$ normalisée au carré de la conductance moyenne G_T en fonction de la tension appliquée V . Une allure décroissante en fonction de la tension est observée.

Dans les deux cas l'amplitude de la variance normalisée aux différentes tensions appliquées est du même ordre de grandeur ($\sim 1.10^{-4}$). Par contre la dépendance en tension ne suit pas l'allure linéaire attendue, mais une décroissance plus marquée dès que la tension est supérieure à $V > 6 \text{ mV}$. Ce résultat plutôt en contradiction avec les attentes reste inexpliqué. Il faut noter que pour un fil diffusif interrompu par une jonction tunnel il a été mesuré un effet de saturation de la variance normalisée pour des tensions supérieures à $V > 1 \text{ mV}$ expliqué par l'occurrence d'effets hors équilibre à haute tension [63]. En plus, une diminution des amplitudes des fluctuations pour des tensions appliquées croissantes a été observée dans le cas des contacts

ponctuels et attribuée à la décohérence due à l'interaction électron-phonon [69, 72, 73].

- CHAPTER 3 -

EFFET KONDO À DEUX NIVEAUX DANS LES BOÎTES QUANTIQUES ULTRA-PETITES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE

La physique Kondo est très ancienne et le développement de la physique mésoscopique a permis un regain d'intérêt sur ce sujet, permettant d'expliquer des propriétés exotiques de systèmes avec des électrons fortement corrélés dans le cadre d'un couplage de nature Kondo. Dans ce chapitre, après une brève introduction à la physique Kondo, et en particulier aux écrantages Kondo non-conventionnels, je présenterai ma contribution à ce domaine de recherche. En particulier je décrirai l'utilisation du processus d'électromigration contrôlée, développé dans le chapitre précédent, en présence d'un nanotube de carbone monoparoi, pour l'obtention d'une boîte quantique ultra petite. L'étude du transport électronique à travers ces nano-structures révèle l'occurrence d'un effet Kondo *en deux étapes* à des échelles d'énergie facilement accessibles expérimentalement.

3.1 PHYSIQUE KONDO

Ce chapitre est dédié à la présentation des observations expérimentales que nous avons effectuées en couplant la procédure d'électromigration, décrite dans le chapitre précédent, aux nanotubes de carbone (CNT). Le couplage de la méthode d'électromigration à une molécule de dimensions micrométriques, telle que le CNT, permet d'aller au-delà de la difficulté de placer un objet nanométrique dans une nanocassure et de sonder les propriétés de transport quantique des tubes dans un régime inhabituel de boîte quantique ultra-petite (10 – 30 nm). En particulier, je vais présenter l'occurrence de l'effet Kondo *à deux étapes* dans ce genre de dispositif, une manifestation "exotique" de l'effet Kondo, qui peut se réaliser sous des conditions particulières dans une boîte quantique avec un nombre N pair de charges. Nous avons réalisé une étude détaillée de ce phénomène dans des boîtes quantiques ultra-petites à base de nanotubes de carbone monoparois, et nous avons démontré que cet effet suit une loi d'échelle universelle hors équilibre similaire à celle vérifiée dans le cas de l'effet Kondo standard de spin 1/2. Ce travail a été l'objet de la thèse de P. Petit, que j'ai co-encadrée de 2010 à 2013.

Les boîtes quantiques, dans leurs diverses réalisations, représentent les systèmes idéaux dans lesquels étudier la physique Kondo. S'agissant de systèmes où la charge est confinée et contrôlée, il est possible de réaliser une configuration avec un nombre impair de charges dans la boîte possédant un spin net de $1/2$, qui agit comme une impureté magnétique locale connectée à deux électrodes métalliques. L'effet Kondo résulte de l'écrantage de ce spin localisé de l'impureté par les électrons de conduction dans les électrodes. Ce couplage génère un canal de transmission supplémentaire fortement transmis à travers la boîte au niveau de Fermi, connu comme la résonance Kondo.

L'interaction Kondo dans une boîte quantique se manifeste par l'augmentation quadratique de la conductance à tension nulle, à des températures inférieures à l'énergie caractéristique de l'état de singulet, définie par la température Kondo $k_B T_K$, et par un pic de conductance suivant une alternance typique paire-impair dans le diagramme de stabilité.

L'effet Kondo a été largement étudié à partir des années '90 dans les boîtes quantiques à base de gaz $2D$ [78–83], dans les transistors à molécule unique [17, 84–89], en changeant la nature des réservoirs électroniques [90, 91], dans les nanotubes de carbone [84, 92–99]. Plus tard, la physique Kondo d'un spin $1/2$ hors équilibre a attiré beaucoup d'attention [100–103]. Cet aspect est particulièrement pertinent pour la présentation des résultats expérimentaux de ce chapitre.

En régime Kondo, l'évolution de la conductance hors-équilibre en fonction de la tension et de la température suit la loi [101]:

$$G(T, V) = G_{EK}(T) \left(1 - \alpha_V (T/T_K) \left(\frac{eV}{k_B T_K} \right)^2 \right) \quad (3.1)$$

où $G_{EK}(T)$ est la loi empirique $G_{EK}(T) = G(0) \left(1 + (2^{1/s} - 1) (T/T_K)^2 \right)^{-s}$ introduite par Goldhaber-Gordon [79] avec $s = 0.22$. La fonction $\alpha_V(T/T_K)$ est égale à $\alpha_V(T/T_K) = c_T \alpha / \left(1 + c_T \left(\frac{\gamma}{\alpha} - 1 \right) \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right)$, avec $c_T = 4.92$. Elle fait apparaître deux coefficients, α et γ , qui tiennent compte respectivement de la courbure à basse énergie et de l'élargissement en température du pic de conductance Kondo. À basse température l'éq. 3.1 se réduit à [100]:

$$\frac{G(T, 0) - G(T, V)}{c_T G(0)} = \alpha \left(\frac{eV}{k_B T_K} \right)^2 - c_T \gamma \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \left(\frac{eV}{k_B T_K} \right)^2 \quad (3.2)$$

Cette relation a été utilisée pour montrer le "scaling" hors-équilibre pour différents systèmes tels que des boîtes quantiques à base de gaz $2D$ [101], des transistors à molécule unique [102] et des nanofils de InAs [103].

Bien que l'effet Kondo soit dû à l'existence d'une dégénérescence de spin sur la boîte quantique, les corrélations Kondo peuvent aussi se manifester à cause de la dégénérescence d'autres nombres quantiques, comme dans le cas des nanotubes de carbone [104, 105]. Les nanotubes de carbone monoparois possèdent une dégénérescence orbitale naturelle, la dégénérescence $K - K'$, due à leur structure électronique. Elle est liée aux deux polarisations du mouvement électronique dans le tube (en sens horaire $|+\rangle$ et antihoraire $|-\rangle$). Dans ce cas, des processus multiples de co-tunneling peuvent échanger les états orbitaux et induire la formation d'un état orbital de singulet. Cette propriété, associée à la possibilité de pouvoir contrôler le couplage aux électrodes, a fait de ces objets des systèmes idéaux où tester l'effet Kondo purement orbital ou de spin, de symétrie $SU(2)$ [105] ou, dans le cas où les degrés de liberté à la fois de spin et orbital

sont dégénérés, de type SU(4) [95,97,98,106,107]. L'application d'un champ magnétique peut en plus engendrer des croisements de niveaux produisant des nouvelles dégénérescences de spin ou orbitales, induisant encore du couplage de type Kondo. La visibilité d'un effet Kondo de symétrie supérieure nécessite que le couplage spin-orbite et tout processus qui mélange les états orbitaux soient faibles, en d'autres mots il faut que le nombre quantique orbitale soit conservé dans le processus de transport. Si cela n'est pas le cas, une multitude de réalisations de couplage Kondo "exotiques" peut se présenter. Un effet Kondo de type SU(4), par exemple, en présence d'une brisure de dégénérescence $K - K'$, se réduit à un effet Kondo de spin à deux niveaux pour un état de charge impair [107–110], ou à un effet Kondo singulet-triplet pour un état de charge pair [111,112]. Si une boîte quantique possède un nombre pair de charges, en fait, avec deux niveaux quasi dégénérés, les états de singulet et triplet peuvent être aussi dégénérés. Cette dégénérescence peut induire un couplage Kondo, effectivement observé pour des boîtes quantiques verticales [111,113] et dans les nanotubes de carbone [92,114]. Un cas particulièrement intéressant est représenté par une boîte quantique possédant un état fondamentale de triplet ($S = 1$). Selon le couplage avec les électrodes le spin peut être totalement ou partiellement écranté par les électrons de conduction. Un écrantage total entraîne la réalisation d'un effet Kondo dit *en deux étapes*. En réalité l'effet Kondo à *deux étapes* peut se présenter dans différents cas de figure à proximité d'une transition singulet-triplet. Dans le prochain paragraphe je présenterai une description qualitative des processus d'écrantage inusuels produisant cet effet Kondo *en deux étapes*, afin de donner le contexte théorique des observations expérimentales que nous avons effectuées.

3.2 ÉCRANTAGES KONDO NON CONVENTIONNELS

Une notion fondamentale pour la compréhension des phénomènes d'écrantage Kondo non conventionnel est celle du "canal d'écrantage". La superposition de la fonction d'onde électronique dans les électrodes et le niveau de la boîte quantique forment un canal d'écrantage pour une impureté localisée sur la boîte [115]. Le contrôle du nombre de canaux d'écrantage dans une boîte quantique n'est pas facilement atteignable, il nécessite le couplage de l'impureté à des bains électroniques complètement indépendants [116,117]. La situation typique d'un niveau couplé à deux électrodes correspond à un seul canal d'écrantage, puisque le niveau est couplé simultanément de manière cohérente aux électrons des deux réservoirs [118]. Quand un spin local $\mathbf{S}$ est couplé de manière antiferromagnétique à deux réservoir indépendants, c'est à dire à deux canaux d'écrantage, un effet Kondo à deux canaux (2CK) peut se réaliser, décrit par l'hamiltonien suivant:

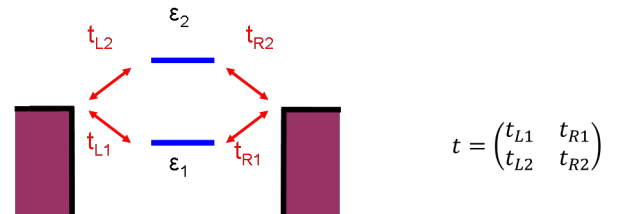
$$H_{2CK} = J_1 \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{S} + J_2 \mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{S} + H_{\text{réservoirs}} \quad (3.3)$$

où $\mathbf{S}$ est le spin de l'impureté et $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ les spins des électrons de conduction de chaque canal d'écrantage, J_1 et J_2 les constantes de couplage respectives. L'effet Kondo à deux canaux se réalise quand l'impureté est couplée de la même manière aux deux canaux d'écrantage, c'est à dire si $J_1 = J_2$. Les électrons dans chaque canal essaient d'écranter de manière indépendante le spin local, générant une situation instable. Toute différence de couplage force le système vers un effet Kondo à un seul canal d'écrantage associé au réservoir le plus fortement couplé à l'impureté. La réalisation d'un 2CK a été obtenue pour la première fois par Potok et co-auteurs [117] sur une impureté artificielle à base d'un gaz 2D couplée à deux réservoir indépendants, pour lesquels un

contrôle fin des constantes de couplage a été possible. Les deux électrodes couplées à l'impureté par lesquelles est mesuré le courant, génèrent un premier canal d'écrantage, le deuxième canal d'écrantage est réalisé par une boîte quantique supplémentaire dont l'espacement entre niveaux énergétiques est suffisamment petit pour pouvoir considérer un continuum d'états électroniques. Par contre, pour en garantir son indépendance, ce réservoir est porté dans le régime de blocage de Coulomb, cela évite tout échange électronique vers le reste du système. Plus récemment un 2CK plus exotique a été réalisé, l'effet Kondo de "charge" à deux canaux [119]. Dans ce cas un spin $1/2$ "fictif" est réalisé par deux états dégénérés d'une variable quantique macroscopique, la charge d'un îlot métallique. La localisation de la charge électronique sur un premier ou un deuxième îlot représente les deux possibles états de pseudospin ($\uparrow$ et $\downarrow$) du système. Donc l'équivalent d'un renversement du pseudospin est obtenu en chargeant les îlots séparément. Dans ce travail les canaux d'écrantage correspondent physiquement aux électrodes connectées à chaque îlot, donc ce système ouvre la possibilité d'explorer la physique Kondo à multi-canaux.

De manière générale, pour une boîte quantique avec un spin S , le nombre de canaux d'écrantage n_{SC} nécessaires à écranter complètement le spin est égal à $n_{SC} = 2S$. Donc dans le cas habituel d'un spin $1/2$, un écrantage complet est obtenu avec un seul canal [120]. Cela représente la situation expérimentale la plus facilement réalisable. Dès que $n_{SC} \neq 2S$, des cas de figure différents se produisent: si $n_{SC} > 2S$, le moment magnétique locale est *sur-écranté*, si $n_{SC} < 2S$, le moment magnétique locale est *sous-écranté*. Dans les deux cas le comportement de l'état fondamental dévie de celui d'un liquide de Fermi conventionnel. Comme l'expérience de Potok et co-auteurs le démontre, l'observation d'une impureté Kondo sur-écrantée nécessite non seulement un nombre de canaux d'écrantage supérieure à $2S$, mais aussi un contrôle fin du couplage impureté-canaux d'écrantage. La réalisation d'une situation sous-écranté nécessite par contre un système physique avec un spin $S > 1/2$. Cela peut s'obtenir dans une boîte quantique possédant deux électrons sur deux orbitales quasi-dégénérées. Dans ce cas, l'interaction électron-électron dans la boîte induit un couplage ferromagnétique qui tend à aligner les deux spins donnant vie à un état de triplet avec $S = 1$ [121–124], de manière équivalente à la règle de Hund en physique atomique. Cela est possible seulement si l'énergie gagnée pour aligner les spins est supérieure à la différence entre les énergies des niveaux, d'où l'importance d'une quasi-dégénérescence entre niveaux. Avec deux niveaux quasi-dégénérés, le nombre de canaux d'écrantage dépend du couplage entre chaque niveau d'énergie et les électrodes, une vraie indépendance physique des réservoirs électroniques n'est pas nécessaire. L'existence de un ou deux canaux d'écrantage est associée à la nature des valeurs propres de la matrice de couplage entre les deux niveaux énergétiques et les électrodes. La Fig. 3.1 montre schématiquement le diagramme énergétique d'une boîte quantique avec deux niveaux d'énergie ε_1 et ε_2 . Chaque niveau est couplé par un terme $t_{\alpha n}$ aux électrodes de gauche et droite (avec $n=1,2$ et $\alpha=L, R$). La matrice de couplage entre les deux niveaux énergétiques et les électrodes est aussi indiquée.

Figure 3.1: *Modèle de boîte quantique à deux niveaux. Chaque niveau ε_i est couplé par le terme $t_{\alpha n}$ aux électrodes de gauche et droite ($n=1,2$ et $\alpha=L, R$). La matrice de couplage entre les deux niveaux énergétiques et les électrodes est indiquée à droite.*



Quand cette matrice possède deux valeurs propres λ_i (avec $i = 1, 2$) distinctes et finies, une situation avec deux canaux d'écrantage est réalisée et à chaque canal correspond un couplage

Kondo propre, $J_i = 4|\lambda_i|^2/E_{add}$, où E_{add} est l'énergie d'addition de la boîte quantique. Dans ce cas, chaque canal d'écrantage est associé à un couplage Kondo différent et donc à une température Kondo caractéristique, au-dessous de laquelle l'écrantage devient actif, égale à $T_{Ki} = D\sqrt{\rho J_i} \exp(-1/\rho J_i)$, avec D la bande d'énergie des électrons participant à l'écrantage et ρ la densité d'état au niveau de Fermi. La dépendance exponentielle des températures Kondo T_{Ki} de la constante de couplage J_i , induit une différence importante entre les deux échelles d'énergie d'écrantage Kondo. Pour un couplage identique des deux niveaux aux électrodes, une seule valeur propre de la matrice de couplage existe et un seul canal d'écrantage se développe. Un effet Kondo sous-écranté est proprement réalisé seulement dans cette dernière situation.

La première étude théorique exhaustive d'une boîte quantique avec $S = 1$ complètement écrantée par deux canaux d'écrantage est due à Pustilnik et Glazman [83, 121]. À basse température, quand l'écrantage complet du spin a lieu, le système se comporte comme un liquide de Fermi et la conductance est dominée par un phénomène d'interférences entre les deux canaux d'écrantage:

$$\frac{G}{G_0} \propto \sin^2(\delta_1 - \delta_2) \quad (3.4)$$

où δ_i ($i = 1, 2$) est la variation de phase acquise par un électron diffusé dans le canal d'écrantage i . Dès que le canal d'écrantage i est actif, la variation de phase des électrons diffusés varie de zéro pour $T \gg T_{Ki}$ à $\pi/2$ pour $T \ll T_{Ki}$. Il en résulte que à une température T bien inférieure à la plus petite des T_{Ki} , les deux phases sont égales à $\pi/2$ et la conductance est supprimée, $G(T \rightarrow 0) = 0$ [123, 125]. Étant donnée la différence des températures Kondo liées aux deux canaux d'écrantage, la variation des phases δ_i se réalise sur des échelles d'énergie différentes pour les deux canaux. En conséquence la conductance montre une allure en température d'abord croissante, en réduisant la température et puis, dès que le deuxième canal d'écrantage devient actif, décroissante, jusqu'à atteindre une valeur nulle idéalement aux plus basses températures. Ce comportement est décrit en littérature comme l'effet Kondo à deux étapes et se traduit par un profil de conductance en fonction de la tension à basse température présentant un pic Kondo, relatif à l'écrantage associé au canal plus fortement couplé à l'impureté, auquel se superpose une réduction de conductance à faible tension, relative à l'écrantage associé au canal plus faiblement couplé à l'impureté. En supposant $T_{K1} > T_{K2}$, la largeur du pic de conductance est proportionnelle à T_{K1} , alors que la largeur de la dépression de conductance est proportionnelle à T_{K2} , comme indiqué en Fig. 3.2.

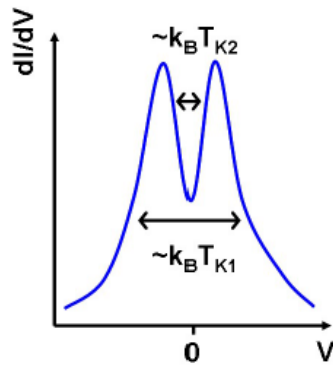


Figure 3.2: *Profil de conductance pour un effet Kondo en deux étapes. Une réduction de conductance se superpose à un pic à faible tension. Les échelles caractéristiques des deux étapes d'écrantage sont données par $k_B T_{K1}$ et $k_B T_{K2}$.*

Généralement l'écrantage d'une boîte quantique avec $S = 1$, même en présence de deux canaux d'écrantage, se réduit à une situation sous-écrantée à cause de la différence exponentielle des températures T_{Ki} [120, 126]. Aux températures accessibles expérimentalement, souvent un seul canal d'écrantage est actif et le spin est alors sous-écranté. Un comportement logarithmique singulier de la conductance à faible température est attendu dans ce cas, à l'opposé de la dépendance quadratique à faible énergie typique de l'effet Kondo standard de spin 1/2 complètement écranté.

Le scénario présenté relatif à l'occurrence de l'effet Kondo à *deux étapes* d'une impureté avec $S = 1$ et deux canaux d'écrantage est le premier à avoir été développé théoriquement. Nombreuses observations expérimentales de pics Kondo dans des états de charge paire ont été obtenues au début des années 2000 sur les boîtes quantiques latérales à base de gaz 2D [?, 92, 111, 127–129]. Ces expériences ont été accompagnées par autant de travaux théoriques, qui ont permis de définir d'ultérieurs scénarios compatibles avec un effet Kondo à *deux étapes*.

Hofstetter et Schoeller [124] ont étudié le cas d'une boîte quantique contenant deux niveaux quasi-dégénérés couplés à deux électrodes constituant un seul canal d'écrantage en fonction de l'espacement entre les niveaux. En particulier ils se sont intéressés au régime de double occupation de la boîte proche de la transition singulet-triplet (effet Kondo *singulet-triplet*). Cette situation peut être décrite par un Hamiltonien effectif dont la partie relative au couplage Kondo a la forme suivante:

$$H_{eff} = J_1 \mathbf{s}_{elec} \cdot \mathbf{S}_1 + J_2 \mathbf{s}_{elec} \cdot \mathbf{S}_2 + I \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (3.5)$$

où les deux spin, $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$, sont des spin fictifs, différents des spin associés aux deux niveaux. $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ sont couplés au même canal d'écrantage $\mathbf{s}_{elec}$, avec des couplages différentes, $J_1 \neq J_2$, et entre eux par une interaction d'échange I , qui dépend de l'espacement $\Delta\varepsilon$ entre les niveaux. L'état fondamental du système est soit un singulet soit un triplet selon l'intensité de I , avec une transition se réalisant à I_{crit} . Dans le cas d'un état fondamental de type singulet, si l'énergie caractéristique du couplage Kondo est plus importante que l'énergie de transition singulet-triplet, un seul des spins du singulet peut se retrouver écranté. Au départ, le plus fort des couplages (i.e. J_1), induit l'écrantage du spin correspondant $\mathbf{S}_1$ par effet Kondo à une température inférieure à T_K . Cela produit un découplage du deuxième spin $\mathbf{S}_2$ des électrons de conduction, ce spin reste par contre couplé au premier par l'interaction d'échange I . Cette première partie du processus entraîne une augmentation logarithmique de la conductance en réduisant la température. À la suite, une deuxième étape d'écrantage se réalise entre les électrons de conduction et le spin $\mathbf{S}_2$ via l'interaction d'échange $I \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ entre les deux spins. Une nouvelle échelle Kondo émerge, T^* , qui dépend de la quantité $\Delta I = I - I_{crit}$. En particulier, si $\Delta I < T_K$, cette nouvelle échelle d'énergie est $T^* \sim \exp(-T_K/\Delta I)$, dans la limite opposée $T^* \sim \Delta I$. Donc pour $T \ll T^*$, les deux spins forment un état de singulet avec une énergie de liaison égale à $k_B T^*$ et la conductance présente l'allure caractéristique d'un effet Kondo à *deux étapes* avec une montée logarithmique suivie par une réduction jusqu'à zéro en baissant la température. Dans ce cas, la largeur caractéristique du pic ré-entrant est proportionnelle à $k_B T^*$.

Les deux processus d'écrantage donnant un effet Kondo à *deux étapes* (état de triplet avec deux canaux d'écrantage ou état de singulet avec un seul canal d'écrantage) produisent les mêmes signatures expérimentales, par conséquent ils ne sont pas facilement distinguables. Il reste vrai, par contre, que le premier cas présenté est caractérisé par deux échelles Kondo qui sont en principe exponentiellement séparées, alors que dans le deuxième cas, la température

Kondo T^* dépend principalement de l'interaction d'échange entre les spins.

Hofstetter et Zarand [123] ont étendu les résultats théoriques de Pustilnik et Glazmann [83, 121] et de Hofstetter and Schoeller [124], en considérant à la fois la transition singulet-triplet et un couplage asymétrique des deux niveaux dégénérés de la boîte quantique (ε_1 et ε_2), donnant lieu à deux canaux d'écrantage. Pour un état fondamental de type triplet, le spin de la boîte est complètement écranté par les électrons dans les réservoirs, cela correspond à des décalages de phase $\delta_1 = \delta_2 = \pi/2$ pour les deux canaux dans l'éq. 3.4 [83, 121]. Pour un état fondamental singulet, les deux électrons de la boîte occupent le niveau d'énergie la plus basse (ε_1) et le décalage de phase δ_1 tend à π pendant que δ_2 tend à zéro. Cela implique qu'aussi du côté singulet la conductance doit approcher zéro en passant par un maximum quand $\delta_1 - \delta_2 \approx \pi/2$. De plus les auteurs ont donné une estimation des échelles d'énergie caractéristiques de l'effet Kondo ré-entrant des deux côtés de la transition singulet-triplet: du côté triplet, comme vu précédemment, l'énergie caractéristique est la plus petite des température Kondo relative aux deuxième canal d'écrantage, du côté singulet l'énergie caractéristique est plutôt proportionnelle à la différence en énergie ΔE entre l'état de singulet et l'état de triplet.

Les premières mesures d'anomalie de conductance à tension nulle pour une boîte quantique avec un nombre N pair de charges ont été effectuées au début des années 2000. Ces investigations ont été faites majoritairement pour une configuration latérale de boîte quantique où typiquement un champ magnétique est utilisé pour piloter l'état fondamental à la transition singulet-triplet [111, 127, 128, 130]. Schind et co-auteurs [130] ont observé pour la première fois l'écrantage Kondo d'un état de triplet à champ magnétique nul, même si leur interprétation ne reste pas confirmée par l'investigation du système dans l'état de singulet. Plus tard Sasaki et co-auteurs et van der Wiel et co-auteurs [111, 127] ont démontré qu'un accroissement Kondo de la conductance à tension nulle se vérifie pour N pair, quand une transition singulet-triplet est pilotée par un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface du gaz bidimensionnel réalisant la boîte. Des structures Kondo "exotiques" ont été observées aussi dans des transistors à un seul électron à base de nanotubes de carbone. Liang et co-auteurs ont trouvé pour une boîte quantique à base de nanotube de carbone monoparoï avec un nombre de charges N pair, un état fondamentale de singulet présentant des pics Kondo superposés à des structures de co-tunneling à tension non nulle ou un état fondamental de triplet avec un pic de conductance à tension nulle, indicatif d'un effet Kondo sous-écranté [129]. Nygard et co-auteurs ont étudié la transition singulet-triplet dans une boîte quantique à base de nanotube de carbone induite par le champ magnétique en interprétant les pics superposés aux marches typiques liées aux processus de co-tunneling pour les états de charge paire du SET comme des nouvelles signatures d'un effet Kondo hors-équilibre [92]. Dans leur travail expérimental, Kogan et co-auteurs [131] ont prouvé que l'énergie d'excitation singulet-triplet dans une boîte quantique latérale peut être contrôlée par une tension de grille et ils ont observé le développement d'une anomalie Kondo dans un état de charge paire à la transition singulet-triplet. D'autres travaux expérimentaux ont reporté l'effet de sous-écrantage d'un état de triplet avec spin $S = 1$ par exemple dans les nanotubes de carbone [132], dans des structure moléculaires comme des nanotransistors à base de C_{60} [133, 134] et des jonctions moléculaires à base de Cobalt [135], capables par leur petite taille de réaliser des températures Kondo particulièrement élevées (1 – 100 K). L'effet Kondo à *deux étapes* en présence d'un seul canal d'écrantage a été observé de manière non ambiguë dans un nanotransistor moléculaire à base de C_{60} [136]. Ici les auteurs pilotent la transition singulet-triplet par un effet de grille, et analysent l'effet Kondo non conventionnel se réalisant des deux côtés de la transition. Un effet Kondo à *deux étapes* a été aussi observé dans un nanotube

de carbone couplé à un spin d'une impureté localisée en proximité. Quand un nombre impair d'électrons est présent sur le nanotube, une interaction d'échange avec l'impureté à proximité induit un écrantage à un seul canal, comme décrit juste avant. Cette réalisation est appelée en littérature le "Kondo box" [137, 138].

3.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Le cadre théorique et expérimental présenté au paragraphe précédent est nécessaire à la compréhension des résultats expérimentaux que je vais présenter dans ce paragraphe, relatifs aux **mesures d'effet Kondo à deux étapes dans les boîtes quantiques ultra petites à base de nanotubes de carbone monoparois**, obtenues par électromigration. La signature expérimentale de cet effet Kondo exotique est exaltée par la petite taille de la boîte quantique est se réalise **à des échelles d'énergie plus facilement accessibles expérimentalement** par rapport aux boîtes quantique à base de gaz 2D d'électrons, avec des valeurs de température Kondo de l'ordre de 30 – 40 K.

3.3.1 Fabrication de boîtes quantique à base de nanotubes de carbone monoparoi obtenues par électromigration

Les boîtes quantiques ultra-petites à base de nanotubes de carbone monoparois ont été obtenues par électromigration d'un nanofil de Palladium déposé directement sur le tube. Le choix du Pd comme matériau de contact vise à réaliser un régime de couplage fort dans lequel un état Kondo est atteignable [139]. La croissance des nanotubes monoparois est d'abord réalisée par dépôt en phase vapeur (CVD) sur un substrat de Silicium dopé (utilisé en suite en grille arrière) couvert d'une couche isolante de SiO_2 . Les nanofils de Pd, de 20 nm d'épaisseur, 250 nm de largeur et 1 μm de longueur, sont réalisés directement sur les nanotubes. L'électromigration a lieu dans le système composé par le tube et le nanofil en parallèle. La résistance caractéristique des tubes ayant typiquement au moins un ordre de grandeur de plus que la résistance du nanofil, le courant maximal passant dans le tube pendant la phase initiale de l'électromigration est dix fois plus petit que celui passant dans le nanofil. Cela assure que le processus n'endommage pas les tubes. Néanmoins, la chute de potentiel ressentie par le tube devient soudainement importante au moment de la cassure du fil. Cet effet néfaste est limité par un arrêt rapide du signal appliqué ($\sim 5 \mu sec$) dès que la cassure se produit, comme décrit dans § 2.2. L'électromigration est accompagnée par une augmentation importante de la température locale, pour éviter que la présence de molécules d'oxygène dans l'environnement induise une brulure du tube, le processus est réalisée sous pression contrôlée ($P < 10^{-6}$ mbar).

La largeur de la nanocassure détermine ainsi la taille de la boîte quantique. Un exemple typique de boîte quantique à base de nanotube de carbone obtenue par électromigration est donné dans l'image MEB de la Fig. 3.3.

Le nanotube est bien visible au-dessous du nanofil électromigré. Dans l'image la nanocassure est trop petite pour arriver à distinguer clairement le nanotube la traversant. La taille extrapolable est de l'ordre de 10 – 15 nm. Dans la suite je présenterais uniquement les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon de la Fig. 3.3, (CNTQD1). Statistiquement nous avons donc obtenu des signatures d'effet Kondo à deux étapes sur 6% des échantillons sur un total de 69 échantillons fabriqués.

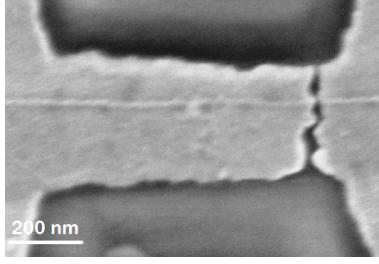


Figure 3.3: Image MEB d'une boîte quantique ultra petite à base de nanotube de carbone monoparois formée par électromigration d'un nanofil de Pd déposé directement sur le tube. La largeur de la nanocassure est estimée à 10 – 15 nm après cycle thermique.

3.3.2 Diagramme de stabilité d'une boîte quantique ultra petite à base de nanotubes de carbone

Nous avons étudié le diagramme de stabilité de la boîte quantique ainsi réalisée. La Fig. 3.4 montre un tel diagramme dans une large gamme de tension de grille ($-30 \text{ V} < V_g < 30 \text{ V}$).

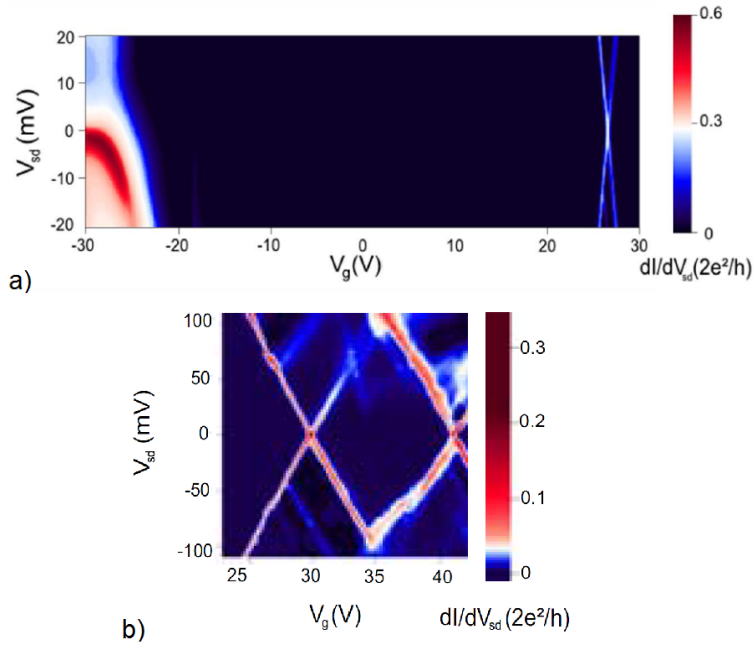


Figure 3.4: (a) Diagramme de stabilité de l'échantillon CNTQD1 à 4 K révélant un large gap semiconducteur et deux régimes de transport différents pour des tensions de grille positives ou négatives. (b) Diagramme de stabilité de l'échantillon CNTQD1 dans le régime de dopage en électrons ($V_g > 25 \text{ V}$).

Le diagramme de stabilité est dominé par la présence d'un gap semiconducteur dans une large gamme de tension de grille. Aux extrémités, deux différents régimes de transport se manifestent. Pour $V_g > 25 \text{ V}$ le nanotube est dopé en électrons et le début d'un premier diamant de Coulomb est visible, indiquant un régime de couplage faible avec les électrodes. A l'opposé, pour $V_g < -20 \text{ V}$, le dopage est en trous, les structures de conductance sont beaucoup moins nettes et élargies, indiquant un régime de couplage fort entre le nanotube et les électrodes. Ce type de diagramme, cohérent avec les résultats plus standard obtenus sur les boîtes à base de nanotubes de taille supérieure ($0.1 - 1 \mu\text{m}$) [95, 140], confirme aussi dans nos dispositifs la possibilité de changer la nature des porteurs de charge par l'application

d'une tension de grille [141]. La taille de la nanocassure étant de l'ordre de $L \sim 10 - 15$ nm, cela permet de donner une estimation de l'espacement entre niveaux dans la boîte quantique, $\Delta E = (\pi \hbar v_F)/L \simeq 100$ meV. Les images MEB des échantillons étant prises après les mesures expérimentales, la nanocassure en résulte élargie à cause du cycle thermique subi, donc cette valeur représente en réalité une limite inférieure à l'espacement entre niveaux. Une analyse du transport pour $V_g > 25$ V permet de confirmer cette estimation. La Fig. 3.4 montre le diagramme de stabilité de l'échantillon dans ce régime de tensions de grille. Le premier diamant de Coulomb est clairement visible et correspond à l'addition d'un électron sur la boîte. La tension source-drain définie par le sommet du diamant donne en première approximation l'énergie de charge, de l'ordre de ~ 100 meV. Cette valeur est comparable aux valeurs typiques trouvées pour les transistors à molécule unique [84, 85, 142, 143]. La Fig. 3.4 (b) montre que la structure du pattern de Coulomb n'est pas régulière, probablement à cause de défauts présents dans le nanotube qui peuvent être créés au moment de l'électromigration. Une analyse détaillée du diagramme de stabilité dans la région de blocage de Coulomb permet l'extraction des paramètres fondamentaux de la boîte quantique. En particulier, l'énergie de charge estimée à partir du premier diamant de Coulomb est égale à $E_c \approx 95.5$ meV. Cela permet d'en déduire la capacité totale C_Σ de la boîte par la relation $E_c = e^2/2C_\Sigma \simeq E_{add}$, donnant $C_\Sigma \approx 1.67$ aF. En fin la capacité vers l'électrode de source $C_s \simeq 0.87$ aF, la capacité vers l'électrode de drain $C_d \simeq 0.78$ aF et la capacité vers la grille $C_g \simeq 1.64 \cdot 10^{-2}$ aF sont estimées des pentes des diamants de Coulomb. Il en suit un paramètre de couplage de la grille $\beta = C_g/C_\Sigma \simeq 9.8 \cdot 10^{-3}$ et une énergie du gap semiconducteur de $E_g = \Delta V_g \beta - E_c \simeq 355$ meV, avec ΔV_g le gap mesuré expérimentalement. La connaissance du gap semiconducteur est en accord avec le diamètre attendu pour le nanotube, sachant $E_{gap} = 0.7(eV)/d(nm)$, la valeur du diamètre déduite est en fait $d \simeq 1.97$ nm, le diamètre typique des nanotubes de carbone monoparois fabriqués dans le cadre de cette expérience étant de l'ordre de $\simeq 2$ nm.

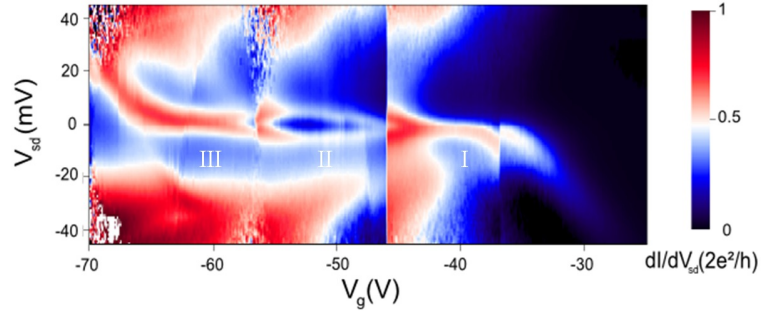


Figure 3.5: Conductance différentielle en fonction de la tension de grille V_g et de la tension source-drain V_{ds} à la température de 4 K dans le régime de dopage en trous. Des pics de conductance à tension nulle sont visibles pour $-43 \text{ V} < V_g < -35 \text{ V}$ et $-65 \text{ V} < V_g < -59 \text{ V}$ (région I et III). Un pic présentant une suppression de conductance est visible pour $-58 \text{ V} < V_g < -43 \text{ V}$ (région II).

L'analyse du diagramme de stabilité pour des tensions de grille négatives ($V_g < -30$ V) est présentée en Fig. 3.5 (a) à $T = 4$ K. Dans ce cas, le nanotube est dopé en trous et un couplage

fort tube-électrode est réalisé. Le pattern de conductance n'est pas aussi bien défini que dans le cas précédent, au point que des vrais diamants de Coulomb ne sont pas identifiables. De plus des sauts de charge abrupts en perturbent la régularité. Un point remarquable dans la Fig. 3.5 est la présence de pics de conductance à tension nulle dans les régions I et III et d'un pic avec un caractère ré-entrant dans la région II. La nature Kondo des pics de conductance (I et III) a été confirmée par l'étude de leur dépendance en température. La Fig. 3.6 montre les courbes de conductance dans la gamme de températures 4 K–36 K dans le milieu de la région III de la Fig. 3.5, avec l'allure en température en échelle semi-log de la conductance à tension nulle. Les données sont bien décrites par le modèle Kondo de spin 1/2 selon la formule empirique rappelée au §3.1. L'ajustement avec la théorie, représenté par la courbe continue en rouge, permet d'extraire une température Kondo de $T_K \simeq 49 \pm 1$ K, en accord avec les résultats typiques pour des transistors à molécule unique [84, 85, 142, 143].

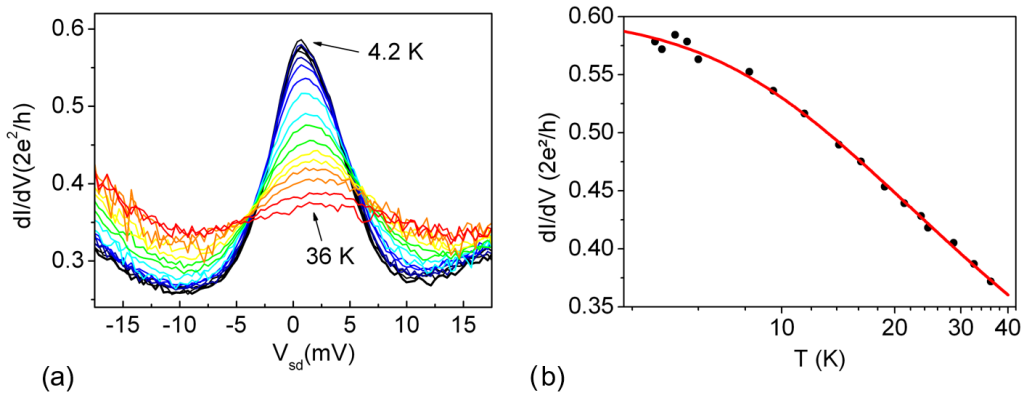


Figure 3.6: (a) Conductance différentielle dI/dV en fonction de la tension source-drain V_{sd} pour $V_g = -60.5$ V dans la gamme de températures 4.2 K–36 K. (b) Plot en échelle semi-log de la conductance à tension nulle en fonction de la température extraite des ajustements paraboliques des données en (a). La ligne rouge est un ajustement selon la loi empirique pour l'effet Kondo de spin 1/2 [79].

La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic Kondo à basse température est aussi une quantité utile pour avoir une estimation de la température Kondo, via la relation $FWHM \approx k_B T_K / e$. Un ajustement gaussien de la courbe de conductance de Fig. 3.6 à la plus basse température permet de déduire $T_K \simeq 40$ K, en accord avec l'estimation précédente. Une analyse similaire dans la région I permet d'extraire dans ce cas une valeur de température Kondo légèrement supérieure, égale à $T_K \simeq 54$ K.

3.3.3 Preuve expérimentale de l'effet Kondo à deux étapes

Dans le régime des tensions de grille négatives, dans la région II ($-43 \text{ V} < V_g < -59 \text{ V}$) en Fig. 3.5, le pic de conductance montre un comportement ré-entrant à basse température. Étant entre deux pics Kondo standard de spin 1/2, cette région doit raisonnablement correspondre à un état de charge pair de la boîte quantique, bien que les fréquents sauts de charge ne permettent pas de conclure sur ce point. **Ce comportement ré-entrant de la conductance est caractéristique d'un effet Kondo à deux étapes**, comme décrit dans § 3.2.

Les Figs. 3.7 a) et b) montrent la conductance dI/dV en fonction de la tension source-drain, V_{ds} , pour des tensions de grille respectivement égales à $V_g = -55$ V (a) et $V_g = -52.5$ V (b), dans la région II et dans l'intervalle de température 4 K–34 K.

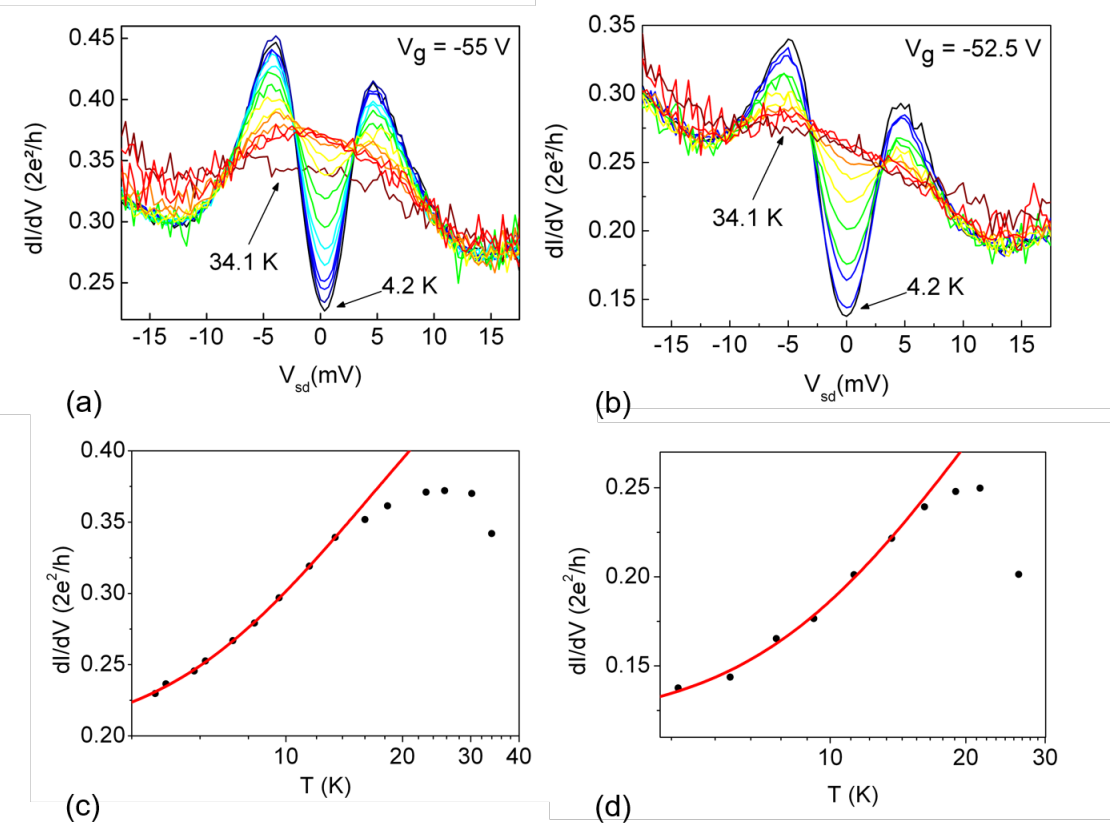


Figure 3.7: (a): Conductance différentielle dI/dV en fonction de la tension source-drain V_{sd} dans la gamme de températures 4.2 K–34 K à $V_g = -55$ V. (b) dI/dV versus V_{sd} à $V_g = -52.5$ V. À basse température une réduction de conductance est visible. (c) Conductance à tension nulle extraite d'un ajustement parabolique des données en (a) à faible $|V_{sd}|$ montrant un comportement non monotone. (d) Conductance à tension nulle extraite d'un ajustement parabolique des données en (b) à faible $|V_{sd}|$. Les courbes rouges sont un ajustement suivant l'éq. 3.6.

Un comportement ré-entrant de la conductance à basse température est bien évident. La température Kondo, T^* , associée à la formation du creux de conductance est inférieure à la température Kondo, $T_{1/2}$, relative au pic de conductance, par conséquent le creux disparaît plus rapidement que le pic en augmentant la température. Pour des températures supérieures à $T > 25$ K, on peut observer que le creux a complètement disparu tant que le pic de conductance reste visible.

Les Figs. 3.7 c) et d) présentent la dépendance en température de la conductance à tension nulle, avec un clair caractère non-monotone et ré-entrant, en accord avec la formule empirique introduite dans [136].

$$G(T) - G_c = G_0 - G_{EK}(T) = G_0 \left(1 - \left(1 + (2^{1/s} - 1) \left(\frac{T}{T^*} \right)^2 \right)^{-s} \right), \quad (3.6)$$

où G_0 indique dans ce cas la conductance maximale atteinte avant la réduction, et G_c est un terme constant ajouté pour tenir compte de tous les processus de transport non-Kondo. L'ajustement des données (courbes rouges) permet l'extraction des températures Kondo relatives au deuxième processus d'écrantage, obtenant $T^* = 38 \pm 4$ K avec $G_0 = 0.56 \, 2e^2/h$ et $G_c = 0.2 \, 2e^2/h$ à $V_g = -55$ V et $T^* = 54 \pm 4$ K avec $G_0 = 0.59 \, 2e^2/h$ et $G_c = 0.12 \, 2e^2/h$ à $V_g = -52.5$ V. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du creux de conductance à plus basse température donne des estimations cohérentes, avec $T^* = 27$ K (resp. $T^* = 32$ K) pour $V_g = -55$ V (resp. $V_g = -52.5$ V).

L'estimation de la température Kondo relative au premier processus d'écrantage est par contre plus délicate, à cause du faible nombre des points expérimentaux dans les Figs. 3.7 c) et d). De plus la présence du creux de conductance à basse température rend difficile aussi la détermination de la FWHM. En tout cas, une estimation a été faite par un ajustement avec une courbe gaussienne des profils de conductance en fonction de la tension, à plus basse température, en excluant les points expérimentaux ré-entrants. L'extraction des FWHM donne alors $T_{K,1/2} = 65$ K (resp. $T_{K,1/2} = 67$ K) pour $V_g = -55$ V (resp. $V_g = -52.5$ V).

Remarquablement, les échelles d'énergie mises en jeu sont particulièrement élevées.

Bien qu'un état fondamental de type singulet ou triplet peut donner lieu à un effet Kondo à deux étapes, nous n'avons pas moyen de distinguer clairement quel est l'état fondamental dans notre cas. Il faut noter que le rapport $T^*/T_{K,1/2}$ est égal à 0.58 pour $V_g = -55$ V et 0.8 pour $V_g = -52.5$ V. Comme expliqué au §3.2, pour un état fondamental de type triplet, l'échelle d'énergie liée au deuxième processus d'écrantage devrait être exponentiellement séparée de l'échelle d'énergie caractéristique du premier processus d'écrantage. Cela n'est pas le cas pour l'échantillon présenté, comme pour les autres échantillons étudiés. Par conséquent il semble bien vraisemblable que le double écrantage Kondo pour nos boîtes quantiques soit lié à un état fondamental de type singulet, proche d'une dégénérescence singulet-triplet. Dans ce cas de figure, on s'attend à que $E_{\text{triplet}} - E_{\text{singlet}} \sim k_B T^*$, c'est à dire $E_{\text{triplet}} - E_{\text{singlet}} \sim 3.28$ meV (resp. ~ 4.66 meV) pour $V_g = -55$ V (resp. $V_g = -52.5$ V). Ceci est aussi en accord avec l'attribution d'un état de charge pair à la région examinée du diagramme de stabilité, étant pour des tensions de grille inférieures ou supérieures en fait la présence d'un pic d'écrantage Kondo de spin 1/2 révélatrice d'une occupation de charge impaire de la boîte.

3.3.4 Loi d'échelle hors-équilibre de l'effet Kondo à deux étapes

Dans le régime Kondo à deux étapes le comportement de la conductance à basse température est gouverné par une seule échelle d'énergie, donnée par la température d'écrantage Kondo la plus basse, T^* . On peut s'attendre donc à que la conductance dans le régime Kondo $S > 1/2$ suive aussi une loi d'échelle universelle en fonction de paramètres externes tels que la tension, la température et le champ magnétique. Nous avons donc réalisé une analyse détaillée du "scaling" du transport hors-équilibre pour l'échantillon CNTQD1 dans le régime d'effet Kondo à deux étapes. Pour tenir compte du comportement ré-entrant de la conductance nous avons adapté la formule de "scaling" (eq. 3.1) [101] valide dans le régime de faible énergie, en décrivant la dépendance en température du creux de conductance comme suit:

$$G(T, V_{sd}) - G_c = G_0 - G_{EK}(T) \times \left(1 - \alpha_V (T/T^*) \left(\frac{eV_{sd}}{k_B T^*} \right)^2 \right), \quad (3.7)$$

où $G_{EK}(T)$ est l'expression empirique de la dépendance en température de la conductance Kondo de spin 1/2 à tension nulle et $\alpha_V(T/T^*)$ est la fonction de "scaling" introduite au § 3.1:

$$\alpha_V (T/T^*) = \frac{c_T \alpha}{1 + c_T \left(\frac{\gamma}{\alpha} - 1 \right) \left(\frac{T}{T^*} \right)^2} \quad (3.8)$$

qui dans notre cas dépend de l'échelle d'énergie T^* liée à l'effet Kondo ré-entrant. À basse température l'éq. 3.7 se réduit à:

$$G(T \ll T^*, V_{sd}) \simeq G_0 c_T \left(\frac{T}{T^*} \right)^2 + G_0 \alpha_V \left(\frac{T}{T^*} \right) \left(\frac{eV_{sd}}{k_B T^*} \right)^2 \quad (3.9)$$

Cela révèle un comportement quadratique de la conductance en fonction de la température et de la tension.

La procédure de "scaling" démarre par la mesure des profils de conductance en fonction de la température pour différentes valeurs de la tension de grille, de manière à pouvoir extraire la température Kondo ré-entrante dans chaque cas par un ajustement selon l'expression empirique 3.6. Cette partie d'analyse correspond aux résultats présentés dans le paragraphe précédent. Il est ensuite nécessaire de déterminer la gamme de tension dans laquelle la conductance hors-équilibre suit la loi de puissance quadratique donnée par l'éq. 3.9, établissant l'extension du régime de transport hors-équilibre à faible énergie. Cela permet en effet d'extraire proprement les coefficients α et γ , sans prendre en compte tous les processus de transport non-Kondo qui deviennent importants à forte énergie. Ce comportement a été testé pour l'échantillon CNTQD1 en réalisant un ajustement des données expérimentales $G(T, V_{sd}) - G(T, 0)$ avec une loi de puissance en $|V_{sd}|^{P_V}$ pour $V_g = -52.5$ V et $V_g = -55$ V dans la limite $T/T^* \leq 0.3$, comme montré en Fig. 3.8. Le meilleur ajustement des données est obtenu pour un exposant $P_V = 1.91 \sim 2$ et est valide dans la limite $|eV_{sd}^{max}/k_B T^*| = 0.7$ (ligne verticale rouge). Par contre la dépendance quadratique de la conductance à tension nulle à faible température n'a pas pu être testée de manière précise, à cause du faible nombre des données expérimentales dans ce régime.

Ensuite, en suivant la procédure de la référence [101], nous avons ajusté les données normalisées $\Delta G = \frac{G(T, V_{sd}) - G(T, 0)}{G_0 + G_c - G(T, 0)}$ sous une forme quadratique:

$$\Delta G = \left(\frac{V_{sd}}{W(T)} \right)^2 = \alpha_V (T/T^*) \left(\frac{eV_{sd}}{k_B T^*} \right)^2 \quad (3.10)$$

dans l'intervalle de tension $|V_{sd}| < V_{sd}^{max}$, déterminé précédemment.

Si la conductance du système suit une loi d'échelle universelle selon l'éq. 3.7, alors la fonction $W(T)^2$ doit suivre une allure quadratique en température selon la loi $W(T)^2 = aT^{*2} + bT^2$, les coefficient a et b étant liés aux coefficients α et γ par les relations suivantes $a = \frac{k_B^2}{e^2} \frac{1}{c_T \alpha}$ et $b = \frac{k_B^2}{e^2} \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\gamma}{\alpha} - 1 \right)$. La Fig. 3.9 montre $W(T)^2$ en fonction de T^2 à $V_g = -52.5$ V et $V_g = -55$ V. Un ajustement linéaire pour $T < 15$ K est représenté par la courbe rouge dans les

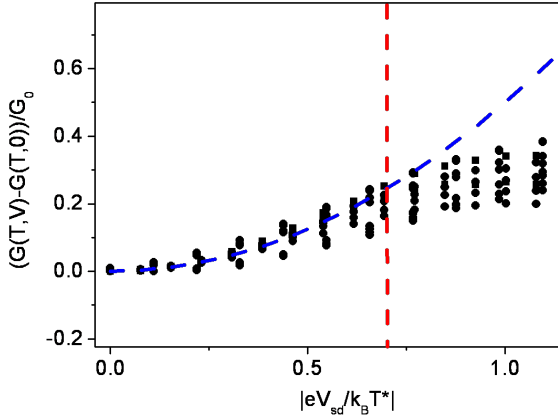


Figure 3.8: Conductance normalisée $(G(T, V) - G(T, 0))/G_0$ en fonction de $|eV_{sd}/k_B T^*|$, mesurée à $V_g = -52.5$ V et $V_g = -55$ V pour $T/T^* \leq 0.3$. La ligne bleu en pointillés correspond à $\alpha_V \times (eV_{sd}/k_B T^*)^2$, où α_V est calculé à $T = 4$ K en utilisant les valeurs moyennes α et γ obtenus par la procédure de "scaling". La ligne rouge verticale indique la valeur $|eV_{sd}^{max}/k_B T^*| = 0.7$, à partir de laquelle les données dévient d'un comportement quadratique.

deux cas. Pour une température supérieure à $T > 15$ K, le comportement de la fonction $W(T)^2$ dévie d'une allure linéaire, définissant la limite en température du régime de faible énergie pour lequel la procédure de "scaling" est valide.

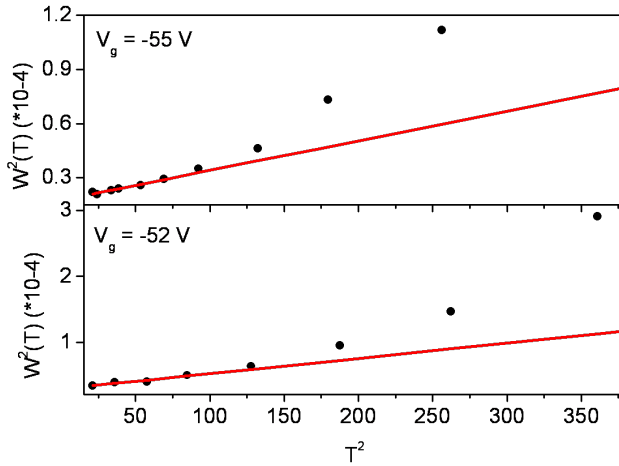
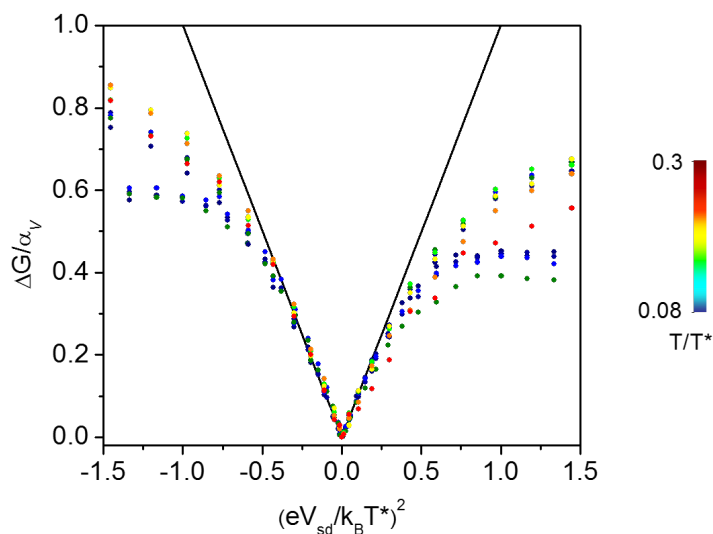


Figure 3.9: Fonction $W(T)^2$ vs. T^2 à $V_g = -52.5$ V et $V_g = -55$ V. La courbe rouge représente l'ajustement linéaire valide pour $T < 15$ K.

Ces ajustements linéaires et les valeurs de T^* extraits précédemment permettent d'estimer les valeurs des coefficients de "scaling" hors-équilibre α and γ , donnant des résultats très proches: $\alpha = 0.14 \pm 0.03$ (resp. $\alpha = 0.13 \pm 0.03$) et $\gamma = 0.8 \pm 0.3$ (resp. $\gamma = 0.5 \pm 0.3$) pour $V_g = -52.5$ V (resp. $V_g = -55$ V). La justesse de la procédure de "scaling" est testée en Fig. 3.10 où la conductance normalisée ΔG définie juste avant, divisée par la fonction de "scaling" $\alpha_V(T/T^*)$, est représentée en fonction de $eV_{sd}/k_B T^*$. Pour chaque valeur de la température la fonction $\alpha_V(T/T^*)$ est évaluée en utilisant les valeurs des coefficients α et γ extraites auparavant. Pour les deux valeurs de tension de grille, les courbes s'effondrent sur une allure universelle donnée par l'éq. 3.7 pour $(eV_{sd}/k_B T^*)^2 < 0.5$ et $T/T^* < 0.3$. Le "scaling" n'est plus valide au delà de ces limites, quand la conductance n'a plus une dépendance quadratique hors du régime de faible énergie. Ces limites trouvées expérimentalement sont en accord avec les expériences de "scaling" universel de l'effet Kondo de spin 1/2 [101, 102].

Ce résultat représente la première détermination expérimentale d'une loi d'échelle pour les propriétés de transport hors-équilibre de l'effet Kondo à deux étapes. Il confirme que la

Figure 3.10: Con-
ductance normalisée
 $\Delta G/\alpha_V$ en fonc-
tion de $(eV_{sd}/k_B T^*)^2$
pour $V_g = -52.5 V$
et $V_g = -55 V$ et
 $T/T^* < 0.3$. La courbe
noire montre le "scaling"
universel décrit par l'éq.
3.7.



conductance à faible énergie du creux Kondo ré-entrant suit une loi universelle.

Le valeurs des coefficients α and γ que nous avons trouvées peuvent être comparées seulement avec les résultats expérimentaux pour le cas de l'effet Kondo standard de spin 1/2. Dans ce cas les paramètres de "scaling" montrent une forte dépendance du matériau constituant le dispositif mesuré (gaz 2D, nanofil semiconducteur, molécule). Le coefficient α pour une impureté Kondo de spin 1/2 est attendu théoriquement dans la gamme $0.075 \leq \alpha \leq 0.3$ [144] selon le couplage entre la boîte quantique et les électrodes, et expérimentalement il a été extrait de l'ordre de 0.1 – 0.2. La valeur trouvée dans notre cas est bien en accord avec ces différentes prédictions. Pour le coefficient γ , moins de travaux théoriques existent, mais expérimentalement il a été extrait dans la gamme de valeurs 0.5 – 1.7. Dans ce cas également nos résultats expérimentaux montrent un bon accord, notamment avec les estimations réalisées récemment pour des dispositifs moléculaires [89].

- CHAPTER 4 -

TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LES JONCTIONS MOLÉCULAIRES

Dans ce chapitre, je présenterai mes recherches relatives à l'étude du transport électronique dans les jonctions verticales à large surface englobant des fines couches moléculaires greffées par électro-réduction de sels de diazonium. L'idée de base est de mettre en évidence des signatures propres à la molécule étudiée dans l'analyse des propriétés collectives de transport électronique d'une couche moléculaire dont les dimensions restent nanométriques dans la direction de propagation des porteurs de charge. Une telle approche permet d'aller au-delà des enjeux relatifs à la réalisation des jonctions à molécule unique, la fabrication de jonctions verticales mise au point étant relativement robuste, reproductible et compatible CMOS. Après un bref état de l'art et une revue des mécanismes de conduction typiquement considérés, je présenterai l'étude des jonctions moléculaires à base d'une couche d'oligothiophène de faible épaisseur ($\sim 5 - 10$ nm), pour lesquelles un comportement rectificateur a été mis en évidence. En changeant la nature des électrodes et l'épaisseur de la couche moléculaire un régime de transport inusuel est révélé.

4.1 L'ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE

L'électronique moléculaire voit historiquement son origine dans la proposition d'Aviram et Ratner d'un rectificateur moléculaire, où une molécule unique devient siège de la fonctionnalité électronique [12], comme déjà discuté au § 2.1. La fonctionnalité électronique étant associée à la nature même de la molécule, cela permettrait idéalement de réaliser tout type de dispositifs à l'échelle d'une seule molécule [145]. À titre d'exemple, des travaux pionniers ont montré la réalisation de diodes [146], interrupteurs [147], mémoires [148], et filtres de spin [149].

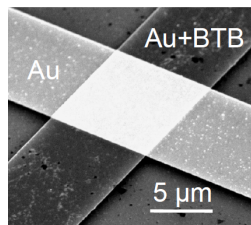
Le domaine de l'électronique moléculaire se distingue de celui de l'électronique organique par la notion d'échelle et de mécanismes de transport associés. La distance typique pour le transport d'électrons en électronique organique est supérieure à $\geq 10 - 20$ nm, pouvant s'étendre jusqu'au μm , alors qu'en électronique moléculaire les distances caractéristiques sont de l'ordre de $1 - 10$ nm. Le régime de transport électronique est dans les deux cas très différent et fortement lié au système moléculaire considéré. Dans les couches organiques plus épaisses le

transport électronique est incohérent, typiquement activé thermiquement, donc dépendant de la température, et se réalise par des processus d'"hopping" successifs entre sites localisés. Pour les couches organiques fines, le mécanisme de transport dominant est le "tunneling" cohérent, qui ne dépend pas de la température.

4.1.1 Jonctions moléculaires de grande surface

Dans le §2.1, un bref état de l'art et les enjeux relatifs à la réalisation de jonctions moléculaires à base d'une molécule unique ont été présentés. Si d'un côté ce type de dispositifs a permis d'identifier les signatures caractéristiques de plusieurs espèces moléculaires et d'explorer les effets quantiques liés au transport électronique à travers ces systèmes, il est vrai que le manque d'une technique fiable et reproductible de réalisation de jonctions à molécule unique reste un élément limitant pour la recherche dans ce champ. D'un point de vue applicatif, de plus, ces systèmes sont très peu, voire clairement pas de tout intégrables. Une situation intermédiaire est celle que je présenterai dans ce chapitre, relative à la réalisation et à l'étude du transport électronique dans des jonctions de "large surface" [150] ($10 \times 10 \mu\text{m}^2 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$), contenant un nombre très important de molécules ($> 10^{12}$) prises en sandwich entre deux conducteurs. Une image MEB d'une jonction moléculaire réalisée avec deux électrodes d'Au croisées englobant une couche moléculaire d'oligothiophène est donnée en Fig. 4.1. Ce type de structure offre l'avantage d'une meilleure maîtrise de sa fabrication. Dans ce cas, la couche moléculaire a une extension micrométrique dans le plan de la jonction, mais sa taille reste nanométrique dans la direction orthogonale à la jonction à travers laquelle le transport de charge a lieu. Les jonctions de "large surface" reflètent par conséquent le comportement collectif d'un grand nombre de molécules, et sont moins sensibles à certains détails fondamentaux pour une jonction à molécule unique, tels que la géométrie d'ancrage de la molécule aux électrodes, les fluctuations thermiques. Dans ce contexte, la capacité de fabriquer de telles jonctions avec des méthodes compatibles CMOS, rend ces systèmes plus adaptés à l'intégration à large échelle.

Figure 4.1: Image MEB d'une jonction moléculaire réalisés avec deux électrodes d'Au croisées. L'électrode de base est greffée par une couche moléculaire d'oligothiophène [7].



Plusieurs approches ont été suivies dans le temps pour réaliser des jonctions à large surface à base d'une couche moléculaire [151]. Les exemples les plus connus sont les monocouches auto-assemblées (SAM) à base de Au/thiol ou les couches de Langmuir-Blodgett (LB) [152–161]. Ces méthodes amènent à la formation de monocouches ordonnées résultant de l'auto-organisation des molécules diffusant sur une surface vers un état d'énergie minimale. Les couches SAM et LB sont par contre dynamiques et capables de se restructurer, en plus leur épaisseur extrêmement fine demande des surfaces ultra plates, limitant la possibilité d'obtenir une fonctionnalisation à large échelle. Donc globalement ces méthodes aboutissent à des films moléculaires fragiles à travers lesquels se réalise plus facilement la diffusion d'atomes métalliques lors de la déposition de la contre-électrode, générant des court-circuits. Une stratégie alternative plus compatible avec les couches SAM et LB, est par exemple la réalisation d'une électrode supérieure par contact liquide, tel qu'une goutte de mercure ou le contact eutectique à base de GaIn/GaO_x

[162–165]. Une avancée technologique importante a été proposée par R. Mc Creery et co-auteurs [166–168], qui ont utilisé pour la première fois la méthode d'électro-réduction de sels de diazonium [169, 170] pour incorporer des couches organiques dans les jonctions moléculaires. Cette méthode produit des couches fines (1 – 20 nm), robustes et compactes, formant une liaison type covalente avec une électrode conductrice. Cela permet l'évaporation d'une contre-électrode métallique avec un taux de réussite accru par rapport à d'autres méthodes. À ce jour, seules les jonctions moléculaires obtenues avec cette approche montrent la meilleure stabilité et reproductibilité [168, 171]. De plus cette méthode n'est pas limitée à la monocouche, permettant la formation de multicouches selon les conditions de travail [172].

Le transport électronique à travers les jonctions moléculaires à large surface obtenues à partir d'une électrode métallique fonctionnalisée se rapprochent conceptuellement du transfert de charge électrochimique [173]. Dans ce cas une sonde redox (type Ferrocène, Fc) échange de la charge avec une couche moléculaire greffée en réponse à un potentiel appliqué. Le transfert de charge dépend de la couche sondée, de sa nature, de sa structure en terme d'orbitales moléculaires, de son épaisseur, etc... Dans un dispositif solide, la solution électrolytique est remplacée par une deuxième électrode et le transfert de charge dépend encore de la couche moléculaire étudiée, et en plus des propriétés physicochimiques des interfaces, en particulier l'alignement énergétique entre les orbitales moléculaires et les niveaux de Fermi dans les électrodes. De ce point de vue, l'étude du transport électronique des jonctions moléculaires crée un point de rencontre important entre les communautés de physiciens et chimistes.

4.1.2 Mécanismes de conduction

Dans les jonctions moléculaires l'orbitale moléculaire non occupée d'énergie la plus faible (LUMO) et l'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée (HOMO) peuvent être assimilées à la bande de valence et de conduction dans un semiconducteur. Le transport électronique dépend de l'alignement du niveau de Fermi des électrodes par rapport à la HOMO et LUMO. Cela ne peut pas être contrôlé expérimentalement et généralement la position du niveau de Fermi est considérée au milieu du gap HOMO-LUMO, qui peut être de plusieurs eV. Selon la nature de la couche moléculaire et les propriétés d'interface, le transport de charge peut présenter un comportement différent. L'analyse du transport dans les jonctions moléculaire de grande surface est typiquement faite en s'inspirant des mécanismes de transport dans les films diélectriques [174], qui peuvent être distingués par des mesures de caractéristique courant-tension ($I(V)$) en jouant sur la température et sur l'épaisseur de la couche. Suivant ce parallélisme, plusieurs mécanismes de conduction peuvent être identifiés. Ici je donnerai un bref aperçu des mécanismes les plus souvent considérés, comme indiqué en Fig. 4.2.

Le désalignement énergétique entre le niveau de Fermi des électrodes et la plus proche des orbitales moléculaires, génère une barrière au niveau des interfaces molécules/électrodes dont les propriétés dépendent de la nature de la couche moléculaire. Si les électrons possèdent une énergie thermique suffisante, ils peuvent franchir cette barrière et on parle de conduction thermoionique (Fig. 4.2(a)). Ce mécanisme de transport se distingue par une caractéristique courant-tension en première approximation proportionnelle à $J \sim V^{1/2}$, et dépendante de la température selon une loi $\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \sim \frac{1}{T}$. Pour des couches moléculaires suffisamment fines, du tunneling direct peut avoir lieu (Fig. 4.2(b)) avec une dépendance $J(V) \sim V$ à faible tension. Dans la limite où la tension appliquée est plus importante que la hauteur de barrière, la probabilité de tunneling s'accroît exponentiellement et on parle de transport par émission de champ (ou tunneling Fowler-Nordheim) (Fig. 4.2(c)) avec $\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$. Le transport par

tunneling est plus facilement observable à basse température quand l'émission thermoïonique est complètement supprimée et est indépendant de la température.

Ces cas de figure sont fortement dépendants des propriétés d'interface molécules/ électrodes et tout processus local, par exemple dipôles induits, transfert de charge aux interfaces, influence fortement la hauteur et la forme de la barrière. Dans ces cas les propriétés du contact molécules/électrodes, plus que la nature de la couche moléculaire, contrôlent le transport électronique. Au contraire, pour des interfaces transparentes, les caractéristiques physicochimiques de la couche moléculaire jouent un rôle plus dominant sur la façon dont les électrons la traversent. Un cas typique de transport électronique dans cette limite est celui du "hopping" se réalisant dans les couches moléculaires plus épaisses, où la présence de défauts arbitre le transport. Les électrons piégés dans les défauts peuvent "sauter" d'un piège à un autre voisin par tunnel direct et/ou activation thermique, on parle alors de hopping entre sites (Fig. 4.2 (d)). Dans ce cas $J \sim V$ et le courant dépend exponentiellement de la température, $\ln\left(\frac{J}{V}\right) \sim \frac{1}{T}$. Un plot d'Arrhenius permet une extrapolation de l'énergie caractéristique d'activation du système. Le coût d'un saut entre deux sites ne dépend pas seulement de la distance entre sites mais aussi de la différence énergétique entre eux. Un saut entre sites physiquement très éloignés mais de niveaux énergétiques proches peut être plus probable qu'un saut entre sites proches mais d'énergies très différentes, dans ce cas on parle de "variable range hopping" (VRH), avec une dépendance en température du courant du type $\ln J \sim T^{1/4}$ dans le cas tridimensionnel et $\ln J \sim T^{1/2}$ pour le cas unidimensionnel [175–177]. Quand en régime de hopping, l'application d'un champ électrique exalte l'émission électronique, on parle d'émission de Poole-Frenkel (PF) (4.2 (d)). Ce mécanisme est plus souvent observable à haute température et forts champs électriques, et possède la même forme de caractéristique $J(V)$ observée pour l'émission thermoïonique. L'émission thermoïonique et l'émission PF sont donc difficilement distinguables, mais le premier étant associé aux propriétés d'interface et le deuxième aux propriétés de la couche moléculaire, un changement de la nature des électrodes peut permettre une différenciation efficace.

Mécanisme	Caractéristique
émission thermoïonique	$J \sim T^2 \exp\left(-\frac{\phi - q\sqrt{qV/4\pi\epsilon d}}{k_B T}\right)$
Tunneling direct	$J \sim V \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m\phi}\right)$
Tunneling Fowler Nordheim	$J \sim V^2 \exp\left(-\frac{4d\sqrt{2m\phi^{3/2}}}{3q\hbar V}\right)$
Hopping	$J \sim V \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$

Table 4.1: Principaux mécanismes de transport électronique dans les jonctions métal/molécules/métal et dépendances respectives en température et tension.

La Fig. 4.2 et le tableau 4.1 résument ces principaux mécanismes de transport électronique dans les jonctions métal/molécules/métal, et les respectives dépendances en température et tension, en fonction de paramètres tels que la hauteur de barrière, ϕ , l'épaisseur de barrière d et l'énergie d'activation E_a .

Dans des structures non métalliques, capables d'accueillir des densités de charge importantes, l'accumulation de charges engendre un gradient de champ électrique qui a tendance à limiter la densité de courant. Dans cette situation on parle alors de transport limité par la

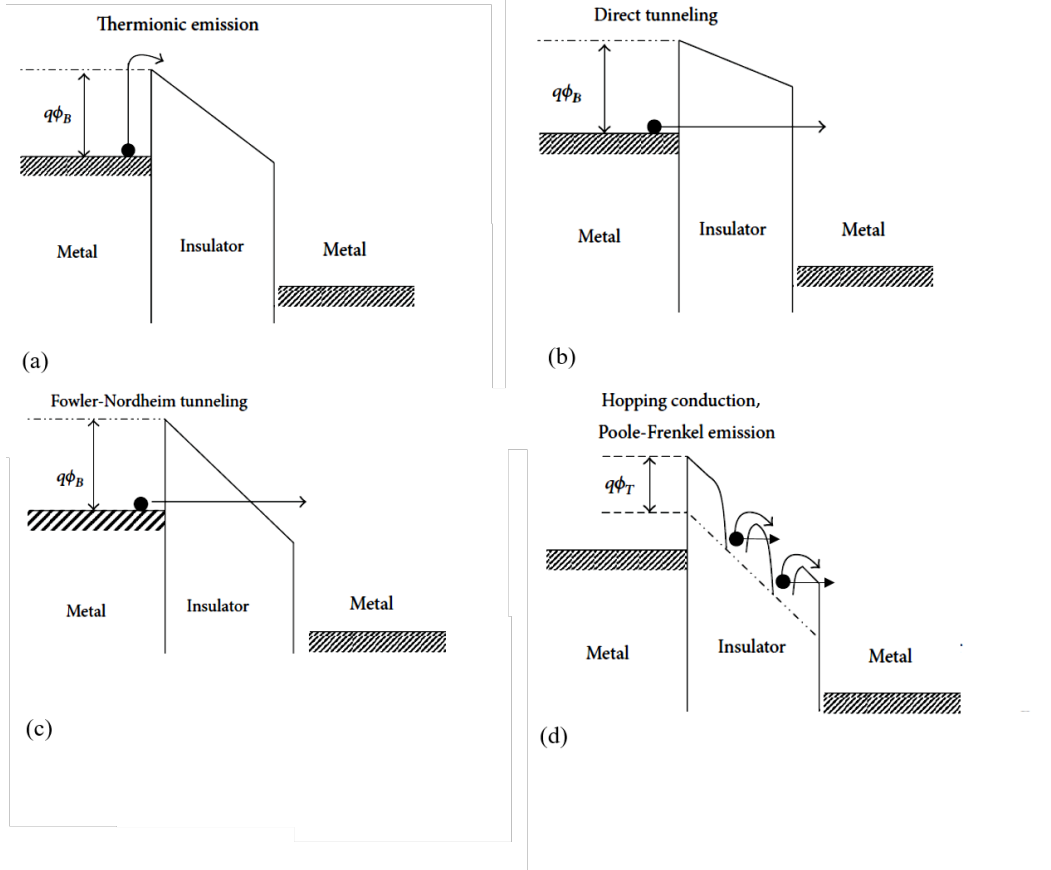


Figure 4.2: Schéma des mécanismes de transport électronique possibles dans une jonction moléculaire: émission thermoïonique (a), tunneling direct (b) régime d'émission de champ (c), mécanisme de hopping et Poole-Frenkel (d).

charge spatiale, et la densité de courant qui en résulte est donnée par la loi de Mott-Gurney, $J \sim V^2$ [177]. Un tel mécanisme peut se réaliser par exemple dans les matériaux semiconducteurs faiblement dopés ou dans les isolants, mais est souvent considéré aussi dans les couches moléculaires organiques à caractère semiconducteur. L'existence de défauts dans la structure de la couche moléculaire peut engendrer aussi du transport ionique. Les ions peuvent sauter la barrière de potentiel existante entre les défauts premiers voisins. Une masse ionique étant plus importante que la masse des porteurs de charge, cette forme de transport, plus typique dans les solutions électrochimiques, n'est pas typiquement considérée dans le cas des jonctions moléculaires à l'état solide.

Le mécanisme de transport dans les couches moléculaires dans les jonctions à l'état solide est sondée typiquement par l'étude de la caractéristique $J(V)$ en fonction de l'épaisseur de la couche et de la température. Le mécanisme de transport par tunneling (direct ou Fowler-Nordheim) est le plus souvent en accord avec les expériences sur plusieurs types de couches moléculaires et molécules uniques d'épaisseur jusqu'à ~ 5 nm [157, 167, 168, 178–185]. La présence d'orbitales moléculaires agit sur le taux de tunneling différemment selon la nature, la structure et la longueur des molécules. Une couche moléculaire représente pour les charges qui la traversent une barrière possédant des degrés de liberté internes avec lesquels les électrons peuvent interagir

[186]. Si le temps caractéristique de transit de la charge est court, la dynamique du milieu ne peut pas suivre celle de la charge. On parle de régime de *super-échange* [187]. La charge n'est pas localisée sur la molécule qui joue un rôle de milieu de couplage et détermine la probabilité de transmission des électrons de passer d'une électrode à l'autre. Le couplage par super-échange décroît exponentiellement avec la longueur de la molécule ou chaîne moléculaire. Au contraire, pour des systèmes moléculaires suffisamment longs, ou dans la limite dans laquelle le temps de transfert électronique est plus important que le temps caractéristique des vibrations du système moléculaire, la barrière tunnel peut être substantiellement réduite et le taux de tunneling en résulte accru de plusieurs ordres de grandeurs. Cette réduction de l'énergie de barrière a été identifiée comme l'énergie de réorganisation moléculaire. Dans ce cas une déformation du milieu, dite *polaron*, suit de manière adiabatique la charge traversant [188]. On parle aussi de régime de tunneling de polaron [189]. Les degrés de liberté internes au système moléculaire contribuent alors à la définition d'états électroniques intermédiaires et du transport incohérent par hopping en suit typiquement.

Un paramètre très souvent utilisé pour distinguer l'influence que différents types de molécules ont sur le transport est le coefficient d'atténuation β , défini comme la pente de la courbe $\ln J$ en fonction de l'épaisseur d à tension V fixe. L'origine de ce paramètre est dans le modèle de transport tunnel à travers une barrière de potentiel [33, 35, 36]. La densité de courant dépend exponentiellement de la largeur de barrière, à la fois à faible et à forte tension par rapport à la hauteur de barrière. Dans le régime de faible tension, $J \propto \frac{1}{d} \exp(-\beta d)$, avec β donné par $\beta = \frac{2\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$. Dans le régime de forte tension, on a $J \propto \frac{1}{d^2} \exp(-\beta_V d)$, où le coefficient d'atténuation β_V dépend de la tension selon la relation [190]:

$$\beta_V = \beta \left(1 - \frac{eV}{2\phi} \right) \quad (4.1)$$

À forte tension le coefficient β_V décroît avec la tension, par l'effet de réduction de barrière du à l'action du champ électrique.

Le coefficient d'atténuation apparaît aussi dans le modèle de Marcus [191, 192], décrivant le taux de transfert électronique k_{el} dans les systèmes moléculaires du type donneur/pont moléculaire/accepteur, $k_{el} = k_0 e^{-\beta d} e^{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}}$, où k_0 est une constante, d la longueur du pont moléculaire, ΔG la variation d'énergie libre entre les deux espèces échangeant la charge, ΔE l'énergie d'activation et λ l'énergie de réorganisation. L'habilité du pont moléculaire de contrôler le transport électronique est quantifiée par le facteur β , qui dépend du degré de conjugaison du pont et de la hauteur de la barrière tunnel donneur/pont. Les valeurs de β varient de 0 pour les fils métalliques à $\simeq 30 - 50 \text{ nm}^{-1}$ pour un transfert électronique à travers une barrière de vide [193]. Dans les jonctions moléculaires on retrouve expérimentalement un coefficient β dépendant fortement de la nature de la molécule, et à l'état actuel trois gammes distinctes de valeurs peuvent être individuées: de $7 - 10 \text{ nm}^{-1}$ pour la famille des alcanes [162, 167, 194, 195], de $2 - 6 \text{ nm}^{-1}$ pour les molécules aromatiques et conjuguées [154, 168, 183, 196–200] et des valeurs inférieures à $< 1 \text{ nm}^{-1}$ pour les porphyrines [180, 184] et les oligothiophène [181]. Des valeurs de β de moins de 1 nm^{-1} ont été retrouvées dans un certain nombre de systèmes moléculaires ayant une épaisseur au-delà de 5 nm [185, 201]. Des valeurs aussi faibles sont typiquement attribuées à un mécanisme de transport par hopping activé. Typiquement cela se manifeste sur des longues distances (jusqu'à $> 1 \mu\text{m}$) et a été décrit en détail pour les semiconducteurs organiques et les polymères redox [202–204]. La transition d'un transport tunnel à du hopping activé a été observée expérimentalement pour les monocouches de molécule aromatique à partir d'une

épaisseur de ~ 4 nm [198,205]. Récemment des valeurs de β aussi faibles ont été aussi observées dans les fils moléculaires à base de porphyrines et associées à du transport cohérent [180,206], comme aussi dans des oligomères π -conjugués (oligo (p-phenylenevinylènes)) [207–209], ouvrant la possibilité de réaliser des fils moléculaires capables de transférer de manière efficace la charge sur des longues distances, comme des fils métalliques. La variété de valeurs expérimentales de β est indicative de la complexité du transport électronique dans une jonction moléculaire.

Nous avons contribué à **la compréhension du transport électronique à travers les couches moléculaires par l'étude des propriétés de transport dans la molécule de 1-(2-bisthiényl)benzène (BTB)** [210–212]. Il s'agit d'une molécule d'oligo-thiophène, appartenant à la famille des oligomères conjugués, briques de base fréquemment utilisées en électronique organique et moléculaire [213]. Ce système a la capacité de commuter par dopage électrochimique ou électronique entre deux états passant et pas passant [212]. Cela permet d'envisager son utilisation pour le codage binaire de l'information ou comme actionneurs dans des systèmes commutables. Par sa structure, le BTB se prête idéalement à être utilisée comme brique de base de systèmes plus complexes tels que les composés organométalliques commutables et magnétiques, comme des molécules aimants ou à transition de spin. Bien étudiée par voie électrochimique [210–212], nous nous sommes posés la question d'étudier ses propriétés de transport dans des dispositifs à l'état solide. Cette thématique a signé le début d'une collaboration fructueuse avec l'équipe NEC du laboratoire Itodys de l'Université Paris Diderot.

4.2 TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LES JONCTIONS MOLÉCULAIRES À BASE D'OLIGOTHIOPHÈNE

4.2.1 Fonctionnalisation par électro-réduction de sels de diazonium

Les oligothiophènes peuvent être déposés sur une surface conductrice selon différentes techniques, par exemple par monocouches auto-assemblées [214,215] ou par dépôt en phase vapeur [216,217], mais dans la plupart des cas la nature de la liaison molécule/substrat et les propriétés d'interface ne sont pas bien maîtrisées. Une manière de réaliser des interfaces plus contrôlées et un ancrage plus robuste de couches organiques est l'électro-réduction d'un sel de phényldiazonium produisant des radicaux phényles qui forment une liaison de type covalente avec la surface conductrice [218]. Dans ce cas un transfert d'électron depuis ou vers la molécule organique entraîne la formation d'une liaison chimique forte [218,219]. Cette réaction a été utilisée sur des surfaces métalliques, carbonées et aussi semiconductrices [220–223], elle permet la formation de couches organiques ultraminces [224,225].

Le processus d'électro-réduction pour la molécule de BTB est indiqué schématiquement en Fig. 4.3 [226]. Le greffage est obtenu par voltamétrie cyclique (CV) dans une cellule électrochimique standard à trois électrodes. Un précurseur du BTB, le 1-(2-bisthiényl)-4aminobenzène (BTAB), forme in situ le cation diazonium qui se réduit à la surface de l'électrode d'Au. La Fig. 4.4 (a) montre les courbes successives de CV d'une électrode d'Au dans une solution de NBu_4BF_4 et BTB en acétonitrile C_2H_3N . Une vague irréversible (courbe noire) est visible pendant le premier balayage de tension, cela correspond à la formation de radicaux aryles. Pendant les "scans" successifs, le courant décroît à cause de la passivation de la surface de l'électrode d'Au par la couche de BTB.

La réponse électrochimique du Ferrocène (Fc) sur une électrode pure et une greffée est une technique rapide de caractérisation de l'homogénéité de la couche organique greffée. Cette

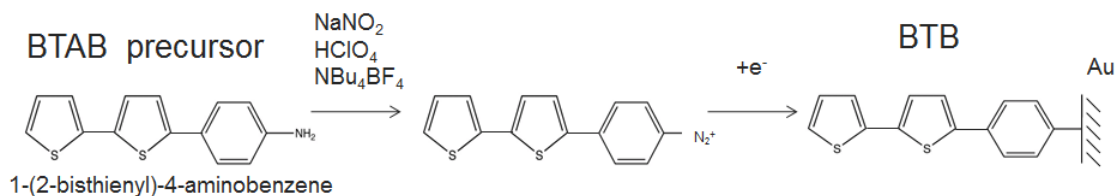


Figure 4.3: Schéma du processus d'électro-réduction de sels de diazonium du 1-(2-bisthiényl)-4-aminobenzène (BTB) portant à la formation d'une liaison type covalente entre la molécule et l'électrode conductrice (Au).

réponse est représentée en Fig. 4.4 (b), l'électrode modifiée ne montre pas de courant mesurable dans la fenêtre de potentiel où la réaction redox du Fc est typiquement réalisée sur une électrode d'Au pure. Cela indique que la couche organique de BTB rend totalement bloquante l'électrode au passage des électrons dans cette gamme de tension et représente aussi un test de l'homogénéité de la couche, la présence de pinholes serait mise en évidence par un courant mesurable dans cette gamme de tensions. À des potentiels plus élevés, le courant par contre augmente et un pic d'oxydation du Fc est visible. Par contre en réduisant le potentiel aucun pic de réduction n'apparaît.

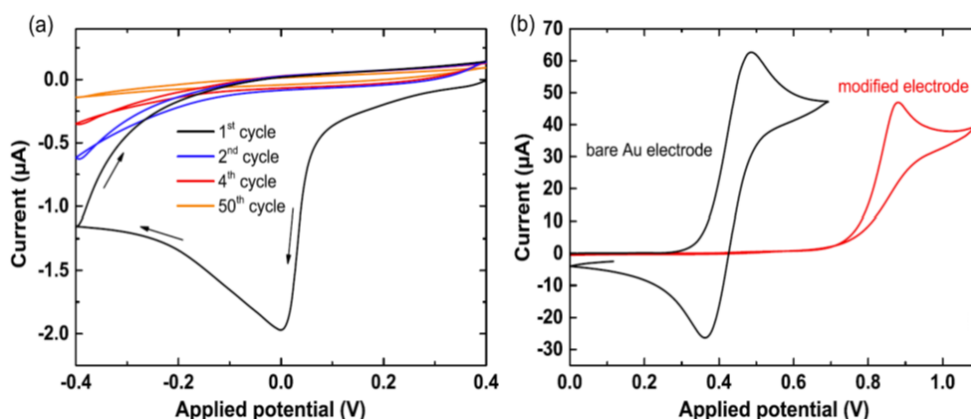


Figure 4.4: (a) Voltammétrie cyclique (totale de 50 cy) d'une électrode d'Au dans une solution de 0.1 M de NBu_4BF_4 et 5 mM BTB en acétonitrile $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$. La vitesse de balayage est de 0.1 V/sec. (b) Voltammétrie cyclique d'une électrode d'Au pure (courbe noire) et greffée (courbe rouge) dans une solution organique à base de 5 mM de Ferrocène (Fc) et 0.1 M de NBu_4BF_4 . La vitesse de balayage est de 0.1 V/sec. La couche de BTB est électro-active et s'oxyde (dopage p) à un potentiel de ~ 0.85 V/SCE. Inset: monomère de BTB.

La couche organique se comporte comme un interrupteur réversible [210, 212]. Dans l'état "on" l'oxydation du BTB dans le radical BTB^+ (dopage p) amène à une réduction du gap HOMO-LUMO avec une conséquente amélioration de l'efficacité de transport électronique. Dans l'état "off" la molécule de BTB n'est pas dopée et le gap HOMO-LUMO est plus important, avec une inhibition du transport. Cet interrupteur électrochimique réversible commute quand la tension appliquée est égale au potentiel d'oxydation du BTB greffé, de l'ordre de 0.85 – 0.9 V (potentiel de switch). L'absence d'un pic de réduction montre qu'il n'est pas possible de doper négativement la couche moléculaire. Ce comportement électrochimique du BTB

a porté à considérer cette molécule comme une diode moléculaire [210–212].

4.2.2 Mesures de transport dans les jonctions à base d'oligothiophène

Les propriétés d'une couche moléculaire de BTB relevées en électrochimie ont inspiré l'idée d'étudier le transport électronique à travers cette couche organique insérée dans une structure à l'état solide.

Les jonctions moléculaires à base de BTB ont été réalisées dans une géométrie planaire à partir d'une électrode d'Au greffée. Leur taille typique est de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, mais des surfaces de taille variant de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ à $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ ont été aussi réalisées. L'électrode de base en Au consiste en une piste de 15 mm de longueur, $20 \mu\text{m}$ de largeur et typiquement 50 nm d'épaisseur, géométrie qui rend possible son utilisation comme électrode de travail en cellule électrochimique. La contre-électrode est obtenue par évaporation douce (rate $\sim 0.02 \text{ nm/sec}$) d'une bicouche de Ti/Au (2/50 nm) en géométrie croisée. Une petite parenthèse sur l'utilisation du Ti est nécessaire à ce point. Le Ti est typiquement utilisé comme couche d'adhésion et protection entre la couche moléculaire et l'Au [227, 228]. La déposition directe d'Au sur la couche moléculaire donne vie systématiquement à la formation de court-circuits. Par contre le Ti est connu pour réagir avec les matériaux organiques en formant des carbures [229] et il est particulièrement réactif avec l' O_2 et l' H_2O , avec conséquente formation de TiO_x [230–232]. Les carbures de Ti sont plus connus pour leur propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion, électriquement ils ont un comportement conducteur [233–235] et aucune étude particulière à ma connaissance semble avoir mis en évidence des effets liés à ces composés dans les jonctions moléculaires. Une investigation détaillée des propriétés des oxydes de Ti a été menée par R. L. Mc Creery et co-auteurs, qui ont montré que ces oxydes sont actifs chimiquement et peuvent donner lieu à des effets de type mémoire [230, 231]. Dans le même temps ces travaux ont permis de clarifier les conditions de travail entraînant la formation de tels oxydes. En particulier la pression de base pendant l'évaporation de Ti semble jouer un rôle fondamental. À des pressions inférieures à $< 10^{-7} \text{ mbar}$ la formation d'oxydes de Ti n'a pas lieu et la réalisation de carbures à l'interface avec la couche moléculaire est plus probable, dans la limite opposée de plus haute pression, des oxydes peuvent se former. Dans notre cas, une attention particulière a été donnée aux conditions d'évaporation du Ti, qui a lieu typiquement à une pression de base de $5 - 8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, à des taux d'évaporation faibles ($0.02 - 0.1 \text{ nm/sec}$), sans dépasser une épaisseur maximale de 2 – 3 nm. Nous avons vérifié la formation systématique de court-circuits dans des contacts directs Au/Ti/Au obtenus dans les mêmes conditions et l'absence d'effet de mémoire dans les mesures de transport dans nos dispositifs. Cela semble exclure un rôle dominant du *Ti* ou TiO_x dans le transport électronique à travers nos jonctions, bien qu'on ne puisse pas complètement en être sûrs.

Le rendement de la procédure de fabrication adoptée, défini comme le pourcentage de dispositifs ne présentant ni de court-circuits ni un comportement purement résistif, dépend de l'épaisseur de la couche moléculaire, allant de 30 – 40% pour les couches fines (2 – 10 nm) à $\sim 70\%$ pour les couches plus épaisses ($> 10 \text{ nm}$).

L'épaisseur et la topographie de surface de la couche moléculaire greffée de BTB ont été systématiquement analysées par tapping-AFM. L'épaisseur est déterminée par différence entre celle mesurée sur l'électrode d'Au pure et celle d'une électrode passivée par la couche de BTB. Typiquement une approche statistique est adoptée pour minimiser l'erreur. La Fig. 4.5 (a) montre un exemple de cette mesure dans le cas d'une couche moléculaire de $\sim 7 \text{ nm}$ de BTB. Nous avons effectué **une étude systématique de l'épaisseur en fonction du nombre**

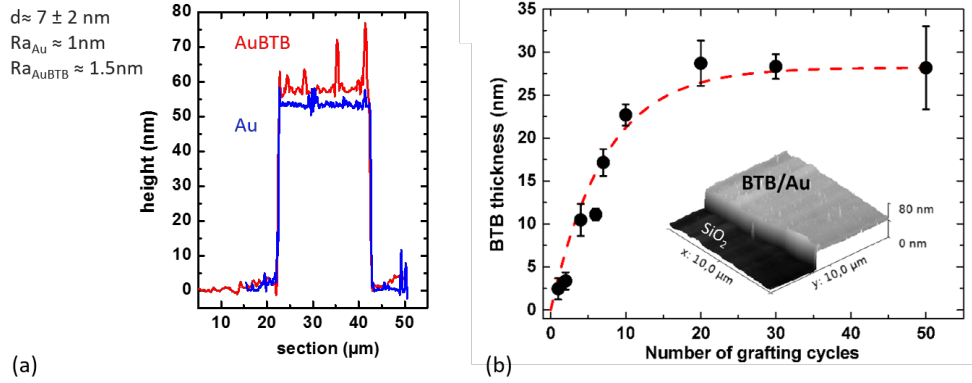


Figure 4.5: (a) Profil d’une électrode d’Au pure (courbe bleu) et une électrode d’Au greffée avec ~ 7 nm de BTB (courbe rouge) mesurés par AFM. La rugosité typique dans les deux cas est indiquée. (b) épaisseur de la couche organique de BTB greffée par électro-réduction de sels de diazonium en fonction du nombre de cycles d’électrochimie. Inset: Image AFM de la marche d’une électrode greffée avec 4 cycles de voltammétrie.

de cycles de voltammétrie pour comprendre le degré de contrôle atteignable de l’épaisseur de la couche organique avec la procédure de greffage utilisée [226]. La Fig. 4.5 (b) montre le résultat obtenu pour une série d’échantillons de Au/BTB dont les conditions expérimentales du greffage sont celles illustrées dans la Fig. 4.4. Chaque point résulte d’une moyenne entre 10 points de mesure différents. Deux régimes distincts apparaissent: jusqu’à 10 cycles de voltammétrie, l’épaisseur croît linéairement avec le nombre de cycles avec une pente de 2.1 nm/cy, au-delà de 20 cycles il y a saturation autour de 27 nm, comme déjà observé pour du greffage spontané sur des surface carbonées [236]. Étant donnée la dimension d’une molécule de BTB de l’ordre de ~ 1 nm, ce résultat semble suggérer que jusqu’à 10 cycles, le greffage se réalise avec un taux de 2 molécules par cycle. La rugosité moyenne tend à augmenter après greffage (de ~ 1 nm à ~ 1.5 nm) et suit une allure similaire à celle de l’épaisseur en fonction du nombre de cycles de greffage. L’augmentation de la rugosité avec l’épaisseur de la couche organique est indicative d’une augmentation du désordre dans la morphologie du film moléculaire [237].

Quelques résultats significatifs de mesure de transport électronique réalisée dans telles jonctions est présenté en Fig. 4.6. Les caractéristiques $J(V)$ à température ambiante pour deux jonctions avec une épaisseur de la couche de BTB de 2 nm (a) et 27 nm (b) sont respectivement présentées. Dans les deux cas la courbe $J(V)$ est non linéaire, avec une allure à faible tension linéaire et une allure à plus forte tension exponentielle. Dans le cas de l’épaisseur de couche la plus fine, la courbe est symétrique par rapport au bias nul et montre l’allure typique de transport tunnel. Un ajustement théorique [32–36] est possible dans ce cas (courbe rouge) permettant d’extraire une barrière de potentiel d’épaisseur $d \simeq 2.2$ nm et de hauteur $\phi_L \simeq 1.33$ eV et $\phi_R \simeq 1.47$ eV, où ϕ_L et ϕ_R correspondent aux hauteurs de barrière respectivement de l’électrode greffée et de la contre-électrode. L’ajustement théorique montre un très bon accord entre la largeur de barrière et l’épaisseur de la couche de BTB estimée à l’AFM, et révèle l’existence d’une légère asymétrie des hauteurs de barrière. Pour les couches plus épaisses une asymétrie plus marquée est évidente (Fig. 4.6 (b)). **Un comportement très asymétrique est typique des éléments rectificateurs. En définissant le rapport de rectification comme $R = |J(+2V)/J(-2V)|$, on trouve dans ce cas $R \simeq 18$, valeur compétitive avec ce**

qui est reporté en littérature pour d'autres systèmes moléculaires [163, 165, 238–244]. L'origine de ce comportement rectificateur a plusieurs explications. D'une part, la molécule de BTB est capable de se doper et de se comporter comme un interrupteur. Cela pourrait être le cas aussi dans un dispositif solide: selon le sens de polarisation de la jonction, la couche moléculaire devient passante dès que son potentiel d'oxydation est atteint. D'autre part, l'asymétrie des propriétés de transport peut être reconduite à une asymétrie des propriétés des deux interfaces: sur l'électrode greffée, le BTB forme une liaison type covalente (Au-C), alors que la réalisation d'une liaison chimique avec la contre-électrode évaporée sur la couche moléculaire est peu probable, mais ne peut pas être complètement exclue [245, 246].

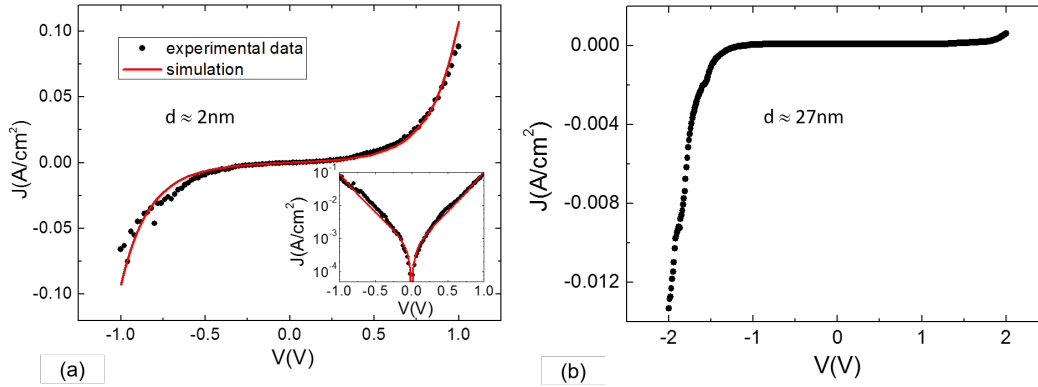


Figure 4.6: (a) Caractéristique $J(V)$ à $T = 300\text{ K}$ pour deux jonctions avec une épaisseur de la couche de BTB de 2 nm (a) et 27 nm (b). Dans le cas d'une épaisseur de couche plus fine un ajustement par le modèle tunnel est possible (courbe rouge). Inset: Représentation de la caractéristique $J(V)$ en échelle semi-logarithmique.

Ce comportement rectificateur se manifeste déjà pour des épaisseurs bien inférieures à 27 nm. Une couche de BTB de 7 nm montre déjà cet effet et dans ce cas des mesures à plus basse température ont permis d'avancer une hypothèse sur le mécanisme de transport possible [7]. La Fig. 4.7 (a) montre la caractéristique $J(V)$ pour une jonction avec 7 nm de BTB à $T=300\text{ K}$ (cercles ouvertes) et $T=4.2\text{ K}$ (cercles fermés). Une asymétrie de la caractéristique est toujours bien évidente. La courbe rouge est un ajustement avec un modèle de transport tunnel à travers une barrière trapézoïdale à la plus basse température. Bien que ce modèle ne soit pas pertinent pour une couche d'épaisseur de 7 nm, le résultat montre que tout se passe comme si le dispositif était une jonction tunnel avec une barrière de $\sim 2.6\text{ nm}$ possédant une forte asymétrie des travaux de sortie aux deux interfaces, avec $\phi_{\text{bottom}} \simeq 1.2\text{ eV}$ et $\phi_{\text{top}} \simeq 2.1\text{ eV}$.

Le caractère asymétrique du transport est bien reproductible, comme montré en Fig. 4.7 (b), où sont présentées les caractéristiques $J(V)$ de 10 jonctions de différentes surfaces mais d'épaisseur de couche moléculaire identique. Une très bonne superposition des courbes est évidente, confirmant la bonne qualité et reproductibilité des jonctions.

La comparaison des caractéristiques $J(V)$ de la jonction en Fig. 4.7 (a) entre 300 K et 4.2 K montre l'existence d'un effet lié à la température dans le cas d'une polarisation négative de la jonction, à tensions positives presque aucun changement de la caractéristique n'est visible, comme attendu pour un régime de transport tunnel. La réponse en température couplée au caractère rectificateur de la molécule de BTB nous ont fait avancer l'hypothèse selon laquelle

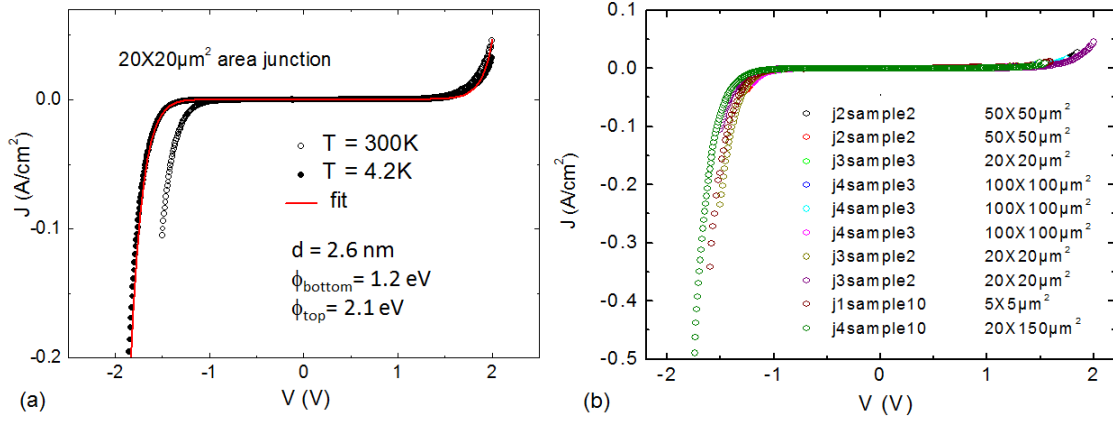


Figure 4.7: (a) Caractéristique $J(V)$ d'une jonction avec 7 nm de BTB à $T=300$ K (cercles ouvertes) et $T=4.2$ K (cercles fermés). La courbe en continue rouge est un test d'ajustement à $T=4.2$ K avec un modèle de transport tunnel (b). Scaling des caractéristiques $J(V)$ de 10 jonctions de différentes surfaces et même épaisseur de couche moléculaire (7 nm).

une partie de la couche organique puisse se doper et commuter dans un état passant, devenant une sorte d'"électrode organique étendue". Sur la base de cette idée nous avons proposé un mécanisme de transport tenant compte du fait qu'un certain nombre d'unités de BTB peuvent s'oxyder, formant des radicaux BTB^+ fortement conducteurs. L'extension d'un polaron dans une multicouche de BTB est de $\sim 4 - 5$ nm [188], il est alors raisonnable de considérer que cela correspond à l'extension de la partie dopée et que les $\sim 2 - 3$ nm restants agissent comme une barrière tunnel effective, de manière consistante avec le résultat de la procédure d'ajustement montrée en Fig. 4.7 (a). Le BTB ayant tendance à se doper p , le transport a lieu à travers une orbitale délocalisée de type HOMO, qui à cause de la forte hybridation avec l'électrode de base, subit un "pinning" vers le niveau de Fermi. Il en découle un mécanisme de transport résumé schématiquement en Fig. 4.8. À tension positive, l'énergie de Fermi de la contre-électrode devient inférieure à celle de la HOMO, et un mécanisme de transport en deux étapes peut être imaginé: la première étape (I) est le transfert tunnel d'un électron de la HOMO de la couche de BTB à la contre-électrode, produisant le dopage BTB^+ , la deuxième étape (II) est le transfert d'un électron de l'électrode de base vers la HOMO du BTB^+ . Aucune énergie d'activation n'est nécessaire pour ce passage si le niveau de Fermi de l'électrode de base possède une énergie supérieure à l'énergie de la HOMO. Pour une tension négative, le processus de transfert électronique a toujours lieu en deux étapes mais qui se réalisent différemment: la première étape (I) est un processus d'hopping d'un électron de la HOMO vers l'électrode de base, produisant le dopage BTB^+ , et la deuxième étape (II) est le tunneling d'un électron de la contre-électrode vers la couche moléculaire à travers la barrière. Dans ce cas le processus d'hopping nécessite une énergie d'activation correspondante à la différence en énergie entre la HOMO et le niveau de Fermi de l'électrode de base. L'existence d'un tel processus d'hopping seulement à tension négative est donc révélée par la dépendance en température de la courbe $J(V)$ exclusivement dans ce sens de polarisation. Suivant cette image, le transfert par tunneling reste l'étape qui limite et domine la forme de la caractéristique $J(V)$. Une image similaire a été aussi utilisée par Whitesides et co-auteurs [163] pour expliquer le transport

électronique à travers des jonctions à base de SAM et alkanethiols avec des terminaisons en Fc responsables d'un comportement rectificateur. Dans ce travail le Fc représente l'élément facilement dopable.

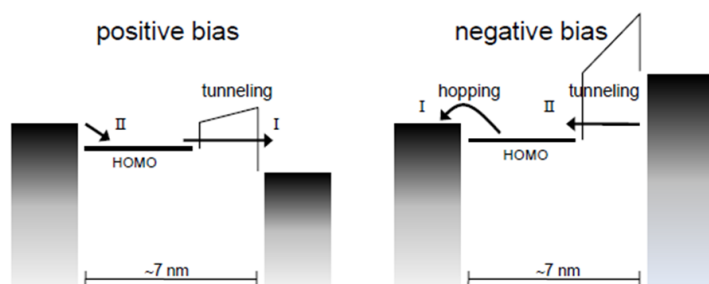


Figure 4.8: *Diagramme énergétique expliquant le mécanisme de transport électronique proposé pour les jonctions à base de BTB pour une polarisation positive (gauche) et négative (droite).*

4.2.3 À la frontière entre l'électronique moléculaire et organique

Dans ce paragraphe sera présenté le travail fruit d'une collaboration avec l'équipe du Prof. R.L. McCreery (Institut National de Nanotechnologie - NINT, Edmonton, Canada), ayant impliqué mon équipe et l'équipe NEC (Itodys). La partie expérimentale a été développée au NINT, ma contribution concerne l'interprétation des données.

Il s'agit d'une étude du transport électronique dans des jonctions à base de BTB de large surface ($\sim 10^5 \mu\text{m}^2$) de la forme carbone PPF/molécules /carbone (e-beam)/Au. Le greffage covalent du BTB par électro-réduction de sels de diazonium est réalisé sur l'électrode de base constituée d'une résine photosensible pyrolysée (PPF), conducteur carboné avec une surface fortement hybridée sp^2 , particulièrement adapté à la méthode de greffage employée [150, 168, 247, 248]. La contre-électrode est constituée d'une bicouche de carbone/Au évaporée par canon à électron.

Cette étude s'insère dans la continuité des résultats précédents et éclaire entre autre l'importance de la nature des électrodes qui forment la jonction. Nous avons analysé le transport dans des conditions qu'on peut définir à la "limite" entre l'électronique moléculaire et organique, ayant exploré des épaisseurs de la couche moléculaire allant de 4 à 22 nm. La Fig. 4.9 (a) montre les caractéristiques $J(V)$ pour des jonctions avec différentes épaisseurs de BTB. Dans tous les cas les caractéristiques sont non-linéaires, avec une forte dépendance de l'épaisseur de la couche, mais l'asymétrie des courbes est beaucoup moins évidente par rapport aux mesures précédentes. Cela suggère que les propriétés d'asymétrie mises en évidence dans les jonctions à base de BTB avec électrodes métalliques sont affectées par la nature des interfaces.

Pour visualiser l'effet de la dépendance en épaisseur de manière plus directe, la Fig. 4.9 (b) montre le plot d'atténuation (β -plot) à $T=300$ K pour 3 valeurs de tension appliquée (0.3, 1 et 2 V), la pente de ce type de plot permettant l'extraction du coefficient d'atténuation β . Trois valeurs différentes de β sont extrapolables: $\beta \simeq 3 \text{ nm}^{-1}$ pour $d = 4 - 8 \text{ nm}$, $\beta \simeq 1 \text{ nm}^{-1}$ pour $d = 8 - 16 \text{ nm}$ et $\beta < 0.02 \text{ nm}^{-1}$ pour $d = 16 - 22 \text{ nm}$. La valeur de $\beta \simeq 3 \text{ nm}^{-1}$ est en accord avec la littérature relative aux molécules organiques. Des valeurs de β inférieures à $\ll 1 \text{ nm}^{-1}$ ont été trouvées pour les porphyrines, les oligothiophène et dans certains systèmes moléculaires conjugués ayant une épaisseur au-delà de 5 nm, et sont attribuées à un mécanisme de transport par hopping activé thermiquement.

La superposition des plots d'atténuation pour différentes températures dans l'intervalle 6 – 300 K à $V=1$ V (Fig. 4.10), révèle l'aspect nouveau de ces expériences. À faible épaisseur

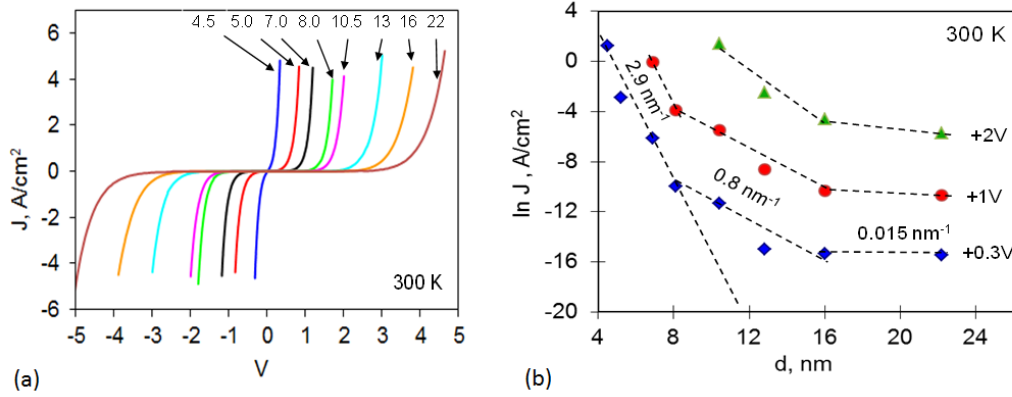
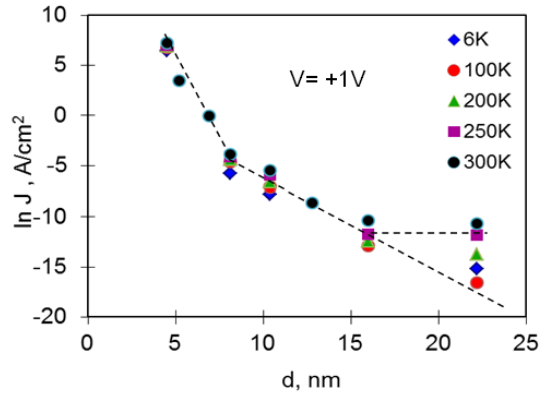


Figure 4.9: (a) Caractéristique $J(V)$ de jonctions moléculaires à base de BTB de différentes épaisseurs (indiquées par les flèches) à $T=300 \text{ K}$. (b) Plot d'atténuation (β -plot) pour 3 valeurs de tension appliquée (0.3, 1 et 2 V), la pente permet l'extraction du coefficient d'atténuation β .

(4 – 8 nm), aucune dépendance en température n'est détectable en accord avec un régime de transport de type tunnel. Bien que l'épaisseur de la couche soit trop importante pour justifier du transport tunnel, en considérant la forte hybridation de la couche moléculaire avec les électrodes carbonées, l'image d'électrode organique étendue peut être valide, réduisant l'épaisseur effective de la barrière tunnel.

Figure 4.10: β -plot à $V=1 \text{ V}$ pour différentes températures des jonctions dont les caractéristiques $J(V)$ sont reportées en Fig. 4.9 (a). Ce plot révèle plusieurs régimes de transport dépendants de l'épaisseur de la couche moléculaire et de la température, correspondantes à différents valeurs du coefficient β .



Pour un intervalle d'épaisseurs intermédiaires (8 – 15 nm) la valeur de β reste inchangée ($\sim 1 \text{ nm}^{-1}$) même si le courant décroît légèrement, ce comportement peut être indicatif d'un mécanisme de transport avec une faible énergie d'activation. Pour les épaisseurs plus importantes (15 – 22 nm), le courant diminue avec la température et le β évolue d'une valeur presque nulle à température ambiante à une valeur de $\sim 1 \text{ nm}^{-1}$, dans l'allure des données dans l'intervalle d'épaisseurs intermédiaires. Cela est indicatif d'un changement dans le mécanisme de transport mis en jeu dans ce cas en fonction de la température. En particulier, pour les épaisseurs plus importantes à basse température, le mécanisme de transport électronique rejoint celui qui caractérise les jonctions avec épaisseurs intermédiaires de BTB. La dépendance en température pour les épaisseurs plus importantes étudiées (16 – 22 nm) révèle que le transport est activé

thermiquement. L'extraction de l'énergie d'activation, E_a , dans cette gamme d'épaisseurs pour des tensions inférieures à $V < 2$ V, a permis de remarquer deux régimes dominants, l'un à haute température (200 – 300 K) avec $E_a > 100$ meV et l'autre à plus basse température (< 200 K) avec $E_a < 25$ meV. Dans le premier cas, le transfert de charge par hopping entre les chaînes domine le transport [249–251]. Dans ce sens cela montre bien que dans le régime des plus fortes épaisseurs les jonctions à base de BTB à haute température rejoignent le comportement des semiconducteurs organiques. Mais cela reste vrai tant que la température est supérieure à ~ 200 K et la tension inférieure à < 2 V. Par contre pour les plus fortes tensions ou à des plus faibles températures, le caractère activé du transport diminue, indiquant un changement de mécanisme, qui s'aligne avec le mécanisme dominant pour les épaisseurs intermédiaires (8–15 nm). Ils existent donc des conditions expérimentales pour lesquelles du transport non activé est possible sur des longues distances, qui rapprochent le système à la limite d'un système d'épaisseur micrométrique. Nous nous sommes donc posés la question de **comprendre le mécanisme de transport dans ce régime intermédiaire entre la limite d'un matériau organique et d'une couche moléculaire fine, caractérisée par $\beta \sim 1 \text{ nm}^{-1}$** . Pour faire cela, nous avons effectué une comparaison entre les données et les allures typiques attendues pour les différents mécanismes de transport possibles discutés au § 4.1.2.

Dans la limite des épaisseurs des jonctions analysées, le tunneling direct peut être exclu, on s'attendrait normalement un mécanisme de transport de type hopping. Mais une comparaison (non montrée) du courant en fonction de la température pour un régime de VRH, comme vu au § 4.1.2, n'est pas en accord avec cette hypothèse. Le modèle de tunneling FN, nous a permis de révéler que le champ électrique en effet joue un rôle fondamental. Le plot FN (Fig. 4.11 (a)) à T ambiante pour les jonctions avec les épaisseurs de BTB dans l'intervalle d'intérêt, $d \simeq 8$, $d \simeq 10.5$ et 22 nm, montre que les courbes se superposent à fort champ électrique, révélant le rôle dominant du champ, bien qu'aucune allure linéaire ne soit observable. Le rôle dominant joué par le champ électrique à fortes intensité peut être cohérent avec un régime de conduction de type Poole-Frenkel (PF). Une linéarité à fort champ est évidente en superposant les caractéristiques $J(V)$ pour les jonctions avec épaisseurs de 8, 10.5 et 22 nm à basse température en représentation PF (Fig. 4.11 (b)). Ce mécanisme prédit en plus une énergie d'activation, E_a , linéaire en fonction de $E^{1/2}$ et cela est en accord avec les estimation de E_a pour les jonctions à plus fort épaisseur ($d > 15$ nm). Par contre le mécanisme de transport PF présente typiquement une très forte dépendance en température des caractéristiques $J(V)$ qui n'est pas vérifié expérimentalement. La Fig. 4.11 (c) montre le plot PF pour la jonction avec une épaisseur de BTB de 22 nm à quatre différentes températures entre 6 K et 300 K permettant d'estimer une variation maximale de la pente à fort champ d'un facteur 1.32, malgré un facteur > 50 attendu théoriquement. Ces mêmes caractéristiques de transport ont été observées par contre dans des couches organiques plus épaisses [252–254] et ont été expliquées par différentes hypothèses, telles que du hopping ou tunneling assisté par le champ électrique [252, 253], du tunneling par "multi-steps" à travers des états localisés dus aux désordre dans le gap semiconducteur HOMO-LUMO proches du bord de bande [252], ou du transport unidimensionnel de type liquide de Luttinger [254].

Une description du transport possible que nous avons considéré dans notre cas est **un transfert de charge de type "ballistique" à travers la couche moléculaire assisté par le champ électrique**. Des pièges dans la couche de BTB peuvent bloquer les électrons jusqu'à ce qu'une ionisation due au fort champ appliqué ait lieu. La nature des pièges peut être liée au désordre ou à l'hybridisation des orbitales moléculaires de la couche avec les électrodes.

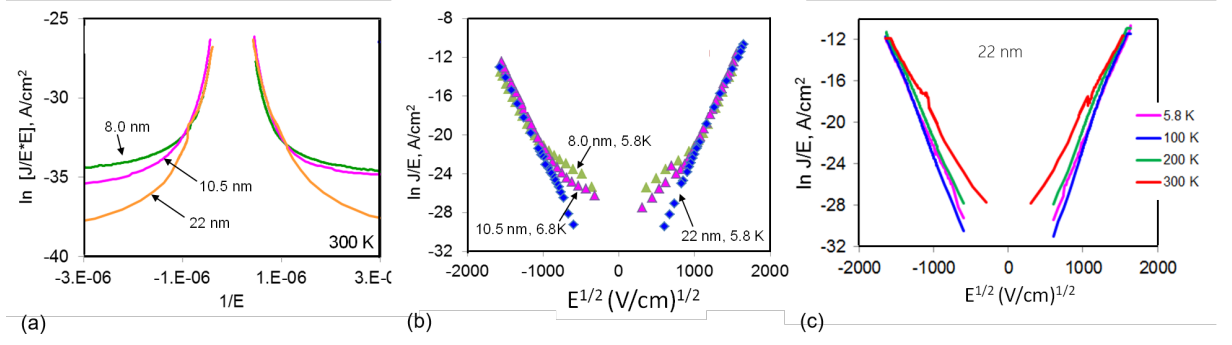


Figure 4.11: (a) Caractéristique $J(V)$ des jonctions moléculaires PPF/BTB/C/Au dans la représentation FN, $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ avec épaisseur de BTB de 8, 10.5 et 22 nm à T ambiante. (b) Caractéristique $J(V)$ des jonctions moléculaires dans la représentation PF, $\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$, révélant une allure linéaire à fort champ. (c) Représentation PF de la caractéristique $J(V)$ de la jonction avec $d_{BTB} \simeq 22$ nm en fonction de la température.

Cela est particulièrement possible dans le cas d'une liaison forte molécule /électrode où un fort "pinning" du niveau de Fermi et un fort couplage électronique sont attendus [255]. Après ionisation, les pièges sont remplis à nouveau rapidement par injection via le réservoir, sans nécessité de réorganisation de la couche. À cause de la faible épaisseur de la couche de BTB et de l'absence d'activation thermique, le transport de la charge ionisée pourrait alors être presque balistique. Une autre hypothèse possible est un mécanisme de transport lié à du hopping de polarons assisté par le champ électrique. Une ionisation de charges piégés due au fort champ est toujours à la base du processus, mais dans cette image, après ionisation, une relaxation des centres ionisés pourrait avoir lieu en donnant vie à des polarons, dont la dimension caractéristique dans le BTB est de 5 – 10 nm [188, 256]. Ces polarons peuvent alors se propager le long de la chaîne moléculaire avec une faible énergie d'activation, théoriquement prévue de l'ordre de 40 – 80 meV [188], proche de ce qui a été révélé expérimentalement ($E_a < 25$ meV).

Ces différentes expériences montrent l'intérêt qu'une couche d'oligothiophène peut avoir dans les dispositifs moléculaires à l'état solide et la complexité de la compréhension des mécanismes de transport mis en jeu selon l'épaisseur de couche et la nature des électrodes constituant la jonction. Actuellement nous continuons l'investigation de ce genre de dispositifs d'une part en sur-greffant d'autres espèces (EDOT, 3,4-Ethylendioxythiophène) censés pouvoir changer le potentiel d'oxydation de la molécule (NEC) et, d'autre part, en jouant sur l'introduction de couches de graphène aux différentes interfaces de la jonction (Au / BTB / graphène / Au, graphène / BTB / Au, Au / BTB / graphène) dans la recherche d'une meilleure maîtrise des propriétés d'interface (TELEM). Cela va nous permettre de mieux comprendre les différentes contributions au transport électronique dues à la nature de la molécule et aux propriétés d'interface dans les jonctions moléculaires [257].

- CHAPTER 5 -

INTERFÉRENCES QUANTIQUES DANS LES JONCTIONS MOLÉCULAIRES À BASE D'ANTHRAQUINONE

Dans ce chapitre, je présenterai mes recherches plus récentes relatives à l'étude du phénomène d'interférences quantiques moléculaires. Expérimentalement cela se manifeste par une suppression de la fonction de transmission électronique d'une classe particulière de molécules, dites à conjugaison croisée. Tirant parti de l'expertise acquise relative au greffage par électro-réduction de sels de diazonium, nous avons réalisé l'étude du transport électronique dans des jonctions verticales à large surface à base d'une fine couche de molécule d'anthraquinone, molécule manifestant un phénomène d'interférences intrinsèquement lié à sa structure.

D'abord je présenterai les aspects théoriques permettant de comprendre le concept d'interférences quantiques moléculaires, ensuite je donnerai un bref état de l'art pour terminer avec la mise en évidence expérimentale d'une suppression de conductance mesurée dans les jonctions à base d'anthraquinone, signature des interférences quantiques attendues dans ces couches. Une comparaison théorique à d'autres modèles impliquant également une suppression de conductance et expérimentale à des jonctions moléculaires de différente nature et à des jonctions non-organiques, permettra de valider notre interprétation. En fin je vais conclure avec une étude récente dans laquelle le phénomène d'interférences est exploité pour analyser l'interaction électron-phonon dans les couches d'anthraquinone.

5.1 INTERFÉRENCES QUANTIQUES MOLÉCULAIRES

L'électronique moléculaire a récemment trouvé un intérêt renouvelé par l'étude théorique et expérimental des jonctions moléculaires présentant un effet d'interférences quantiques intrinsèque à la structure de la molécule ou dépendant de la façon dont la molécule est couplée aux réservoirs [9, 258–267].

Le phénomène d'interférences quantiques, bien connu en physique mésoscopique, est la conséquence la plus évidente de la cohérence de la fonction d'onde électronique et prouve donc la nature ondulatoire des électrons [54]. Quand les électrons se propagent de manière cohérente

dans un circuit mésoscopique, la topologie du système influence fortement les propriétés de transport, là où la cohérence de phase de la fonction d’onde électronique est préservée pendant la propagation, les trajectoires électroniques peuvent interférer constructivement et destructivement. Le premier exemple emblématique d’interférences électroniques à cette échelle a été obtenu par la mise en évidence expérimentale de l’effet Aharonov-Bohm, en mesurant les oscillations de conductance d’un anneau métallique de dimensions inférieures à la longueur de cohérence électronique, plongé dans un champ magnétique transverse [268]. Le champ module alors la phase de l’onde électronique différemment selon que les électrons traversent l’anneau suivant des trajectoires diffusives dans chacun de ses deux bras. Une variation de phase de 2π est atteinte quand un quantum de flux ϕ_0 traverse l’anneau impliquant des interférences constructives entre les ondes électroniques. Pour une variation de phase de π les interférences sont par contre destructives. La conductance résulte modulée, avec des oscillations de périodicité égale à ϕ_0 .

À cause de leur petite taille, l’étude de la cohérence quantique dans les systèmes moléculaires a un intérêt fondamental et permet une meilleure compréhension des mécanismes de transport mis en jeu. Si par sa petite taille, une molécule constitue un objet à priori cohérent, elle est aussi le système modèle où l’interaction électron-phonon joue un rôle important de décohérence. Cela est autant plus vrai plus on s’éloigne du système à molécule unique et on considère le passage de la charge à travers des couches moléculaires plus épaisses, formées par un grand nombre de molécules. De plus, la capacité de réaliser et contrôler le phénomène d’interférences quantiques au niveau moléculaire pourrait donner des nouvelles perspectives d’application dans le contexte de la miniaturisation électronique et de la réalisation de composants non plus basés sur la technologie conventionnelle des semiconducteurs, mais exploitant une molécule comme partie active d’un dispositif.

Les molécules à conjugaison croisée, concept sur lequel je reviendrai plus tard, sont le système chimique prototype capable d’agir comme un interféromètre moléculaire. Quand un électron traverse une telle molécule, différents chemins correspondants à différentes orbitales localisées de la molécule sont responsables d’un effet d’interférences destructives qui se manifeste par une suppression de la fonction de transmission aux énergies où les interférences ont lieu. Par conséquent une telle molécule contactée entre deux électrodes doit montrer une forte réduction de conductance à faible tension. Cela représente un phénomène complètement nouveau dans le domaine du transport électronique moléculaire, qui a stimulé un effort important tant théorique qu’expérimental important dans les dernières années. En plus les molécules étant les plus petits objets manipulables expérimentalement, l’échelle d’énergie pour l’occurrence de phénomènes quantiques est particulièrement élevée, rendant cet effet à priori visible même à température ambiante.

Dans ce chapitre je vais passer en revue les activités de recherche que j’ai menées depuis quelques années autour de ce sujet. Les résultats que je vais présenter sont relatifs à deux stages de M2 que j’ai encadré (V. Rabache et C. Salhani) et au travail de thèse de C. Bessis que j’ai codirigé.

5.1.1 Conjugaison linéaire et croisée

Comme en physique mésoscopique il existe une relation stricte entre la géométrie d’un circuit quantique et ses propriétés de transport, aussi au niveau moléculaire, la structure d’une molécule et en particulier le concept de conjugaison croisée sont des ingrédients fondamentaux pour l’observation d’un phénomène d’interférences quantiques. Dans une description simple, une

molécule linéairement conjuguée est caractérisée par l'existence d'une alternance de liaisons doubles/simples carbone-carbone ($\dots = C - C = C - C = \dots$) entre les extrémités connectées aux électrodes. Au contraire, dans une molécule à conjugaison croisée cette alternance n'est pas réalisée [259]. L'exemple emblématique de ce genre de structures est celui de la molécule de benzène, qui a été largement étudiée théoriquement dans les années '90, premier système dans lequel un phénomène d'interférences a été prédit [258]. La figure 5.1 montre la molécule de benzène connectée à deux électrode (G=gauche, D=droite) de deux différentes manières par l'intermédiaire de liaisons covalentes. Dans le cas *para* (Fig. 5.1 (a)), le dispositif est symétrique et une alternance de liaisons simples/doubles est réalisée en suivant n'importe quel chemin qui relie l'électrode G à l'électrode D. Dans le cas *meta* (Fig. 5.1 (b)), le dispositif présente une structure asymétrique et les deux chemins possibles, reliant les deux électrodes, ne respectent pas une alternance stricte de liaisons simples/doubles. Dans ce dernier cas le système est dit à conjugaison croisée et est siège d'un phénomène d'interférences quantiques destructives.

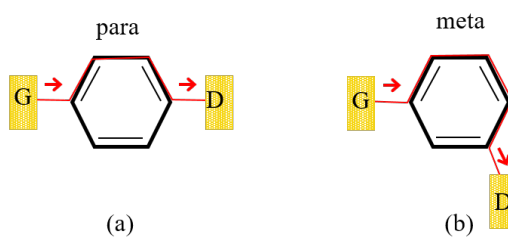


Figure 5.1: Molécule de benzène connectée à deux électrodes en configuration *para* (a) et *méta* (b).

Pour la molécule de benzène, la nature de la conjugaison est donc liée à une question de connectivité, c'est à dire de la façon dont la molécule est connectée aux électrodes. Il existe par contre des molécules possédant une structure à conjugaison croisée "intrinsèque". Indépendamment de la liaison aux électrodes, ces molécules présenteront toujours un effet d'interférences quantiques. La Figure 5.2 montre l'exemple de la molécule d'anthracène (AC) (a) et d'anthraquinone (AQ) (b) en connexion *para* entre deux électrodes. L'AC a un comportement identique à celui du benzène, en connexion *para* il est linéairement conjugué (ligne rouge), alors que en connexion *méta* une conjugaison croisée est réalisée. L'AQ par contre montrera toujours une conjugaison croisée à cause de la présence d'un groupe carbonyle dans la partie centrale de sa structure. La molécule d'AQ permet aussi de comprendre la définition plus rigoureuse de système à conjugaison croisée formulée par M. A. Ratner, tel quel "un composé avec trois groupes insaturés, deux desquels sont conjugués avec le troisième mais pas entre eux" [258]. Dans l'AQ le groupe carbonyle représente le troisième groupe insaturé avec deux liaisons simples linéairement conjuguées à une liaison double mais pas entre elles.

5.1.2 Transport cohérent à travers une molécule unique

Un traitement rigoureux du phénomène d'interférences quantiques moléculaires peut être donné dans le cadre du formalisme de Landauer-Buttiker pour la description du transport électronique dans un conducteur cohérent. Dans ce formalisme le courant est donné par:

$$I(V, T) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{T}(E) (f_G(E, T) - f_D(E, T)) dE \quad (5.1)$$

où $\mathcal{T}(E)$ est la fonction de transmission et $f_{G(D)}(E, T)$ la fonction de Fermi dans l'électrode de gauche (droite) dépendante de l'énergie et de la température. Suivant l'approche théorique

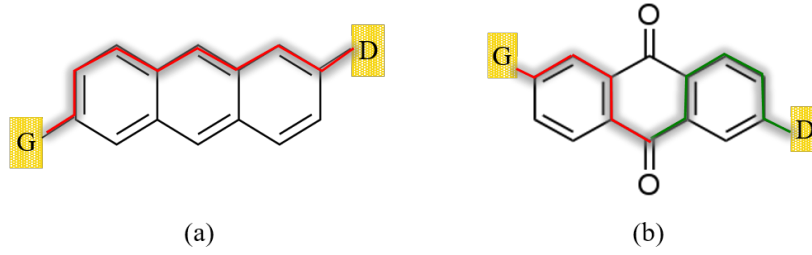


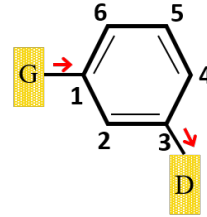
Figure 5.2: Molécule d'anthracène (AC) (a) et d'anthraquinone (AQ) (b) connectées à deux électrodes en configuration para. Les lignes rouge et verte définissent des chemins moléculaires à conjugaison linéaire. Pour la molécule d'AQ la présence du groupe carbonyle implique une conjugaison croisée.

des fonctions de Green hors équilibre (NEGF), la fonction de transmission $\mathcal{T}(E)$ s'exprime selon la relation de Meir-Wingreen [269]:

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr} [\mathbf{\Gamma}_G(E) \mathbf{G}^r(E) \mathbf{\Gamma}_D(E) \mathbf{G}^a(E)] \quad (5.2)$$

où $\mathbf{\Gamma}_{G(D)}(E)$ est la matrice de couplage de la molécule vers l'électrode de gauche (droite) et $\mathbf{G}^{r(a)}(E)$ est la fonction de Green retardée (avancée) du système, avec $\mathbf{G}^a(E) = (\mathbf{G}^r(E))^\dagger$. La fonction $\mathbf{G}^r(E)$ est définie comme $\mathbf{G}^r(E) = (E\mathbf{I} - \mathbf{H}_M - (\mathbf{\Sigma}_G(E) + \mathbf{\Sigma}_D(E)))^{-1}$, avec $\mathbf{I}$ la matrice identité, $\mathbf{H}_M$ l'hamiltonien de la molécule et $\mathbf{\Sigma}_{G(D)}(E)$ la self-énergie de l'électrode de gauche (droite).

Figure 5.3:
Molécule de benzène en connexion méta.



À titre d'exemple nous pouvons appliquer cette approche au cas de la molécule de benzène connectée aux électrodes en configuration *méta*. La représentation matricielle de chaque opérateur est donnée sur la base de la numérotation des sites reportée en Figure 5.3. Pour simplifier ultérieurement le calcul, nous pouvons considérer l'approximation d'interaction entre premiers voisins, avec un terme de couplage entre sites constant égal à β et une énergie sur site ε_0 nulle. L'hamiltonien de la molécule s'écrit alors:

$$\mathbf{H}_M = \begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Dans la limite d'approximation de large bande, le terme de self-énergie est égale à $\mathbf{\Sigma}_{G(D)}(E) = -\frac{i}{2} \mathbf{\Gamma}_{G(D)}(E)$. En considérant une densité d'état constante dans les électrodes, les

matrices de couplage peuvent s'écrire comme suit:

$$\mathbf{\Gamma}_G = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{\Gamma}_D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

avec γ l'énergie de couplage supposée identique aux deux interfaces. L'ensemble de ces ingrédients permet le calcul de la fonction de transmission:

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr} [\mathbf{\Gamma}_G \mathbf{G}^r(E) \mathbf{\Gamma}_D \mathbf{G}^a(E)] = \gamma^2 |G_{13}^r(E)|^2 \propto E^2 (E^2 - \beta^2)^2 \quad (5.5)$$

La Figure 5.4 (ligne continue) montre l'allure de la fonction de transmission calculée en échelle semi-logarithmique pour $\beta = 0.5$ eV et $\gamma = 0.2$ eV.

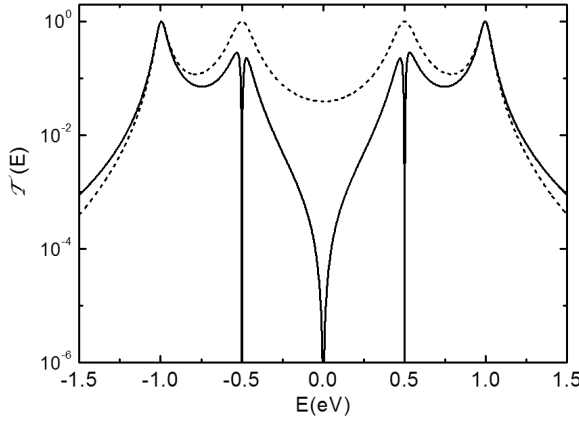


Figure 5.4:
Fonction de transmission calculée dans le formalisme NEGF pour une molécule de benzène en configuration méta (ligne continue) et para (ligne pointillée) suivant l'éq. 5.5.

On distingue clairement des résonances associées aux énergies des orbitales moléculaires plus proches du niveau de Fermi, ici $E_F = 0$, comme aussi des nœuds aux énergies $E = 0$ et $E = \pm\beta$, indicatifs d'une inhibition du transport électronique à ces énergies, on parle donc d'interférences destructives de la fonction d'onde électronique. A titre de comparaison la même figure montre la fonction de transmission calculée pour la molécule de benzène en configuration *para* (ligne pointillée), qui suivant la même approche, est donnée par:

$$\mathcal{T}(E) = \gamma^2 |G_{14}^r(E)|^2 \propto \beta^6 \quad (5.6)$$

Dans ce cas les résonances correspondantes aux orbitales moléculaires sont toujours visibles mais aucune suppression de transmission ne se manifeste, la transmission électronique à faible énergie est toujours finie.

La fonction de transmission électronique $\mathcal{T}(E)$ à travers un système moléculaire peut être directement sondée par des mesures de transport. En particulier la conductance en fonction de la tension $G(V)$, à basse température devient un miroir direct de cette fonction:

$$G(V, T=0) = \frac{2e^2}{h} \int_{-\frac{eV}{2}}^{+\frac{eV}{2}} \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (5.7)$$

Par conséquent la mise en évidence expérimentale plus directe du phénomène d'interférences quantiques dans une jonction moléculaire est liée à une mesure de suppression de conductance.

5.1.3 Modèle à deux sites

Une modélisation allégée, basée sur une description de la molécule avec un nombre réduit d'orbitales moléculaires, permet de simplifier le calcul de la fonction de transmission tout en préservant la physique de l'effet étudié [262, 270, 271]. Sur cette idée se base le modèle à deux sites que je vais présenter dans la suite, toujours dans le cas le plus simple de la molécule de benzène.

Tenant compte du fait que les orbitales moléculaires plus proches du niveau de Fermi sont celles qui contribuent le plus au transport électronique, nous pouvons nous limiter à considérer uniquement la HOMO et LUMO, états propres de l'hamiltonien de la molécule isolée, indiqués comme les états électroniques ψ_H et ψ_L , d'énergie E_H et E_L . La construction du modèle à deux sites dérive d'un changement de base, passant de la base des orbitales moléculaires (MO) à celle des orbitales moléculaires localisées (LMO). Les orbitales moléculaires localisées se construisent comme une combinaison linéaire des vecteurs propres de l'hamiltonien de la molécule en imposant que l'écart quadratique moyen de l'opérateur position, $\mathbf{r}$, sur ces nouveaux états soit minimal. On peut écrire les orbitales moléculaires localisées comme $\phi_n = \sum_{m} U_{nm} \psi_m$, avec n et m les index dénombrant respectivement les LMO et les MO. Les coefficients U_{nm} se calculent donc en minimisant la quantité $S = \sum_n \left(\langle \phi_n | \mathbf{r}^2 | \phi_n \rangle - \langle \phi_n | \mathbf{r} | \phi_n \rangle^2 \right)$. Dans le cas de figure spécifique où nous ne considérons que les orbitales HOMO et LUMO, ces orbitales moléculaires localisées ϕ_1, ϕ_2 sont données tout simplement par $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_H - \psi_L)$ et $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_H + \psi_L)$. La densité de charge électronique calculée par DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) associée aux orbitales ψ_H, ψ_L et ϕ_1, ϕ_2 est représentée en Fig. 5.5 (a) et (b) respectivement. On peut clairement voir que les états propres de l'hamiltonien de la molécule sont étalés sur toute la structure moléculaire alors que les états localisés sont différemment distribués sur les sites de la molécule. En particulier l'état ϕ_1 présente une densité de charge finie sur les sites réalisant une configuration en *méta* là où aucune densité de charge relative à l'état ϕ_2 existe.

L'hamiltonien $\mathbf{H}'_M$ dans cette nouvelle base est alors donné par:

$$\mathbf{H}'_M = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_M \mathbf{U} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & t \\ t & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

où $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = (E_H + E_L)/2$ est l'énergie des sites et le terme $t = (E_H - E_L)/2$ représente l'énergie de couplage entre les deux niveaux. Dans cette nouvelle représentation la molécule de benzène en connexion *méta* peut être donc décrite comme représentée en Fig. 5.5 (c). L'application du formalisme NEGF se révèle maintenant extrêmement simple ayant à manipuler des matrices de dimensions 2×2 . La fonction de transmission calculée dans cette approche simplifiée est donc:

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr} [\mathbf{\Gamma}_G \mathbf{G}^r(E) \mathbf{\Gamma}_D \mathbf{G}^a(E)] = \frac{\gamma^2 (E - \varepsilon_2)^2}{[(E - E_1)(E - \varepsilon_2) - t^2]^2 + (E - \varepsilon_2)^2 \gamma^2} \quad (5.9)$$

La Figure 5.6 compare le calcul de la fonction de transmission avec le modèle à deux sites (ligne rouge) selon l'éq. 5.9 avec le même calcul développé pour la structure moléculaire

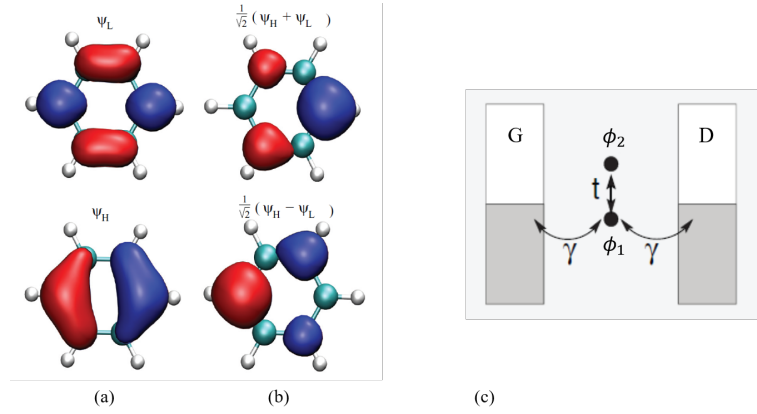


Figure 5.5: Densité de charge électronique calculée par DFT des orbitales moléculaires ψ_H , ψ_L (a) et des orbitales moléculaires localisés ϕ_1 et ϕ_2 (b). (c) Modèle à deux sites: le niveau ϕ_1 est couplé aux électrodes avec une énergie γ , le niveau ϕ_2 n'est pas couplé aux électrodes mais il est couplé à ϕ_1 avec une énergie t . Extrait de [271].

complète selon l'éq. 5.5. La courbe de transmission relative au modèle à deux sites a été calculée en considérant une énergie des sites nulle, un terme d'énergie de couplage aux électrodes égal à $\gamma = 0.2 \text{ eV}$ et un terme de couplage entre sites égal à $t = 0.5 \text{ eV}$. Le modèle à deux sites capte bien la physique du phénomène d'interférences quantiques moléculaires, il reproduit la suppression de transmission à énergie nulle et les résonances correspondantes aux orbitales moléculaires HOMO et LUMO, d'énergies $E_H = -0.5 \text{ eV}$ et $E_L = 0.5 \text{ eV}$.

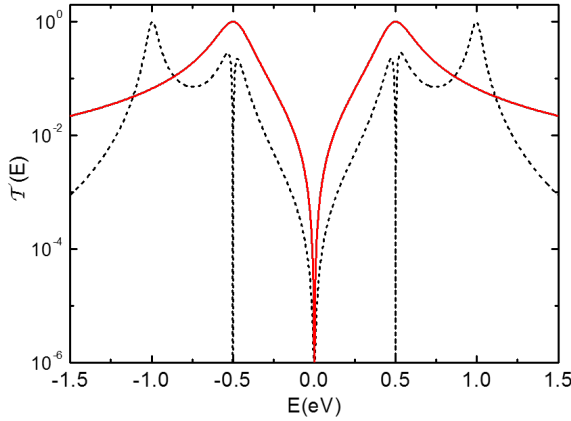
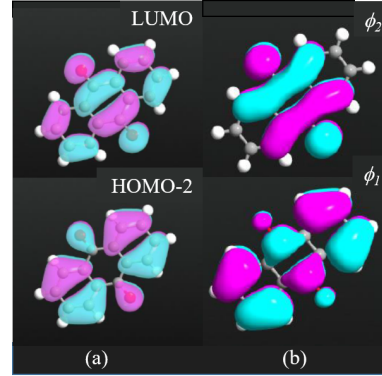


Figure 5.6: Fonction de transmission $\mathcal{T}(E)$ calculée dans le formalisme NEGF pour une molécule de benzène en configuration méta (ligne pointillée) et dans le cas simplifié d'un modèle à deux sites (ligne rouge).

La définition d'un modèle à deux sites n'est pas restreinte à la molécule de benzène, mais peut être appliquée de manière plus générale. De même, selon la nature de la molécule et le nombre d'orbitales moléculaires proches du niveau de Fermi, des modèles à plusieurs sites peuvent être définis. La molécule d'AQ représente le système de choix expérimental pour l'investigation du phénomène d'interférences quantiques. La construction d'un modèle à deux sites est possible aussi pour l'AQ. La structure des orbitales moléculaires de l'AQ à symétrie π plus proches du niveau de Fermi calculée par DFT est donnée en Fig. 5.7 (a), il s'agit des orbitales LUMO et HOMO-2, d'énergies $E_H^{AQ} = 0.9 \text{ eV}$ et $E_L^{AQ} = -1.8 \text{ eV}$. À partir de ces

orbitales moléculaires en effectuant une transformation en orbitales localisés (Fig. 5.7 (b)), on retrouve un état ϕ_1 délocalisé sur l’ensemble de la molécule et un état ϕ_2 plus localisé dans la partie centrale du squelette moléculaire, avec une densité de charge électronique nulle sur les sites atomique où le couplage aux électrodes se réalise, cela correspond bien à un modèle à deux sites. L’application d’un tel modèle se révèle efficace aussi pour des systèmes plus complexes, tels que des chaînes moléculaires, beaucoup plus proches de notre réalisation expérimentale des jonctions moléculaires. Il a été démontré théoriquement que la réalisation d’une chaîne avec un cœur à conjugaison croisée ou obtenue par la répétition d’une unité à conjugaison croisée préserve l’effet d’interférences [272].

Figure 5.7: (a) Densité de charge électronique calculée par DFT des orbitales moléculaires HOMO - 2 et LUMO d’une molécule d’AQ. (b) Densité de charge électronique des orbitales moléculaires localisés ϕ_1 et ϕ_2 . Communication privé T. Markussen.



La Figure 5.8 montre une comparaison entre la fonction de transmission calculée avec un modèle à deux sites (courbe bleu) et par DFT en ne considérant que les orbitales à symétrie π (courbe rouge) pour le cas d’une chaîne de 8 molécules d’AQ, extraite de la réf [10]. Dans une plage d’énergie de ± 0.4 eV autour du minimum de transmission, le calcul DFT est bien reproduit par le modèle à deux sites. Cela encourage l’utilisation de ce dernier pour la description du transport électronique à travers des chaînes moléculaires avec plusieurs unités d’AQ. L’utilisation d’un modèle à deux sites ne peut pas être rigoureusement étendue à la configuration de jonction moléculaire que nous développons, mais il peut être plutôt considéré comme une description empirique qui permet de reproduire la signature caractéristique du phénomène d’interférences quantiques.

À ce point il est fondamental de noter que dans les molécules à conjugaison croisée, il existe une contribution à la transmission électronique liée aux orbitales moléculaires de symétrie σ , qui fait que la fonction de transmission n’est pas strictement nulle quand un phénomène d’interférences destructives se réalise. L’antirésonance proche de l’énergie de Fermi n’existe que dans la composante π de la transmission, par conséquent la composante σ , même étant minoritaire, définit le minimum de la transmission totale. Dans les systèmes conjugués, les orbitales avec symétrie π contribuent majoritairement à la transmission électronique, et en première approximation elle est calculée en négligeant la composante σ . Il a été montré théoriquement par calcul DFT que cette contribution est autant plus négligeable plus la longueur de la molécule augmente [261, 272], en particulier dans le cas des chaînes moléculaires constituées de la répétition d’une unité à conjugaison croisée. Réduire la contribution à la transmission à travers le système σ est donc crucial pour rendre l’effet d’interférences destructives moléculaires observable expérimentalement. De ce point de vue les jonctions moléculaires que je présenterai dans la suite de ce chapitre sont à priori un système où le phénomène d’interférences quantiques moléculaires doit être accessible expérimentalement.

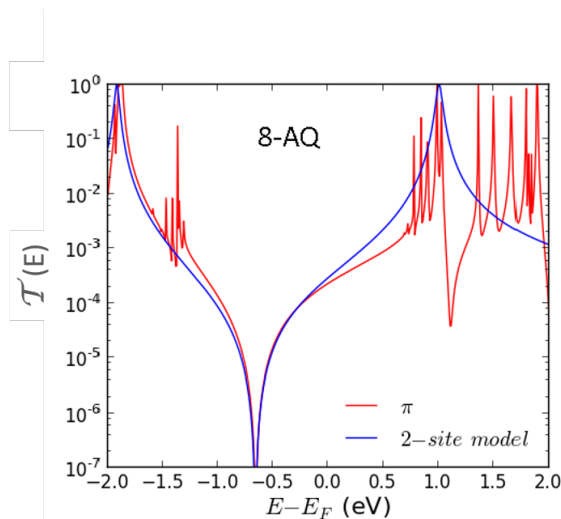


Figure 5.8: Comparaison entre les fonctions de transmission calculées avec un modèle à deux sites (courbe bleu) et par l'approximation des liaisons fortes et la méthode NGEF (courbe rouge) dans le cas d'une chaîne de 8 molécules d'AQ [10].

5.2 OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES D'INTERFÉRENCES QUANTIQUES MOLÉCULAIRES

5.2.1 État de l'art

L'importance de l'effet d'interférences quantiques dans le transport électronique moléculaire a émergé dès les années '80 d'un point de vue théorique, quand Sautet et coauteurs ont étudié le cas de la molécule de benzène [258]. Plusieurs travaux théoriques se sont occupés de ce sujet, explorant la description théorique de ce phénomène dans l'approximation des liaisons fortes avec le formalisme des fonctions de Green hors équilibre et par la DFT. Rapidement les caractéristiques structurales des molécules à la base de l'occurrence des interférences ont été mise en évidence [258–261, 273]. Un pas important vers une vision simplifiée des interférences quantiques moléculaires a été fait en 2010 par Markussen et coauteurs [274], qui ont démontré une méthode graphique applicable à la structure de la molécule pour établir l'occurrence des interférences dérivée du traitement théorique. À partir de la structure de la molécule englobant les liaisons aux réservoirs, la méthode consiste à distinguer un chemin linéairement conjugué, entre tous les chemins possibles à travers les liaisons moléculaires, reliant les électrodes de gauche et droite et à coupler deux à deux tous les sites restants, par simplicité les sites sont considérés tous équivalents. Si cette opération laisse un ou plusieurs sites isolés, le système présentera un phénomène d'interférences. Si par contre tous les sites restant peuvent être accouplés, aucunes interférences ne sont prédites. Ces règles graphiques ont été généralisées plus tard par les mêmes auteurs pour prendre en considération différentes espèces atomiques dans la structure moléculaire [275] et, plus récemment, ont été enrichies pour expliquer l'occurrence d'interférences dans le cas particulier des systèmes linéairement conjugués comportant un fragment moléculaire sous la forme de boucle fermée [276, 277]. La plupart des travaux théoriques ont concerné les molécules soit uniques soit associées aux ligands typiques utilisés pour faciliter l'ancrage aux électrodes. Dans le cas des chaînes moléculaires les calculs deviennent rapidement plus lourds et moins de travaux existent. Il a été démontré que le phénomène d'interférences est robuste, devenant même plus marqué pour une chaîne portant un cœur à conjugaison croisé ou formée par la répétition d'une unité à conjugaison croisée [272]. Les systèmes moléculaires,

même les plus simples, nécessitent rapidement une description assez lourde d'un point de vue calculatoire, par conséquent l'approche basée sur les orbitales moléculaires localisées avec un nombre réduit d'éléments de base a été introduite aboutissant, selon le système étudié, à un modèle à deux ou à trois sites [262,270].

Les interférences quantiques moléculaires ont trouvé plus tard un élan aussi expérimental, avec le développement des nanosciences, tirant profit de la mise au point des nouvelles techniques d'exploration des nano-objets. La plupart des travaux expérimentaux ont été réalisés sur des monocouches auto-assemblées ou sur des molécules uniques par STM, C-AFM et par la méthode des jonctions à cassure. Parmi les travaux plus remarquables, en 2011 Fracasso et coauteurs ont démontré l'occurrence d'interférences quantiques dans des jonctions à base de monocouches auto-assemblées d'anthraquinone contactées par une contre-électrode liquide d'eutectique GaIn [263]. Ils ont mesuré des densités de courant deux ordres de grandeur inférieurs par rapport à des jonctions équivalentes à base d'anthracène. Des jonctions à molécule unique à base de dérivés de stabilène ($C_{10}H_{22}O_3$) ont été étudiées par Aradhya et coauteurs par C-AFM [264] en mesurant simultanément la conductance et la force du système électrode/molécule/pointe conductrice. La mesure de force permettant de détecter la présence de la molécule dans la jonction, ils ont démontré aussi dans ce cas une conductance réduite pour les systèmes à conjugaison croisée. La seule expérience ayant exploré la molécule de benzène est due à Arroyo et coauteurs et date de 2013 [265]. Dans ce cas des jonctions à cassure mécanique sont réalisées à base d'une molécule de benzène liée en position *méta* ou *para* aux électrodes par l'intermédiaire de dérivés de oligo(3)-phénylènevinylène (OPV3). Les mesures des tracés de conductance à faible tension en fonction de la distance entre les électrodes permettent de révéler dans le cas *méta* une valeur avant cassure de la jonction statistiquement plus faible par rapport au cas *para*, attribuant ça à l'occurrence d'interférences. L'utilisation de "gating" électrochimique représente aussi une voie explorée dans ce contexte. Darwish et coauteurs ont réalisé des jonctions à cassure à base de AQ par STM combiné à la présence d'un milieu électrolytique in-situ [266]. L'application d'une tension de grille permet d'induire un "switching" électrochimique réversible de l'AQ, peu conducteur, en hydroanthraquinone (H_2AQ), forme moléculaire plus passante. Mais l'adressage du phénomène d'interférences par un champ électrique reste encore inexploré expérimentalement.

Le résultat expérimental le plus convaincant est sûrement celui de Guedon et coauteurs obtenu en 2012 sur des jonctions à base de monocouches auto-assemblées de dérivés d'anthraquinone et d'oligo(phénylène-éthynylène) (OPE) par C-AFM [267]. Ils ont montré pour la première fois que les histogrammes des courbes de conductance en fonction de la tension obtenus par dérivation numérique de mesures de caractéristique $I(V)$ de l'AQ ont une allure reproduisant la forme attendue de la fonction de transmission en présence d'un phénomène d'interférences et au contraire pour l'OPE une dépendance parabolique typique du transport tunnel est retrouvée. Ce travail a le mérite d'avoir souligné l'importance d'une mesure de conductance en fonction de la tension appliquée aux bornes de la jonction, en tant que preuve la moins ambiguë pour sonder les interférences quantiques moléculaires. Une expérience plus récente menée dans l'équipe de Van der Zant a prouvé que les interférences destructives peuvent être contrôlées par la conformation moléculaire dans un système π -conjugué [278]. Avec la technique de jonction à cassure, ils ont mesuré une suppression de conductance quasi périodique en fonction de la position relative de deux monomères conjugués, chacun attaché à une des électrodes. Ce comportement résulte des interférences destructives se réalisant quand le couplage électronique entre les orbitales moléculaires des deux monomères a signe opposé.

Un point commun à toutes ces études reste l'approche statistique, plusieurs mesures de conductance à faible tension sont nécessaires pour construire les histogrammes permettant de détecter un affaiblissement de la conductance là où un phénomène d'interférences est attendu. De plus les méthodes utilisées dans beaucoup de cas ne se prêtent pas à des mesure à basse température, la plupart des expériences citées ont été réalisées en fait à température ambiante.

Dans la suite je présenterai la contribution que nous avons donnée à ce domaine de recherche particulièrement actif de l'électronique moléculaire.

5.2.2 Interférences quantiques dans des jonctions à base d'anthraquinone à large surface

Tirant parti du fait que la molécule d'AQ possède une conjugaison croisée intrinsèque et que nous avons établi un processus robuste de fabrication de jonctions à l'état solide à base de couches moléculaires, **nous avons réalisé des jonctions moléculaires de large surface à base d'une couche fine de molécules d'AQ**. La méthode de greffage décrite au chapitre 4 est applicable à toutes structures aromatiques, permettant l'obtention de chaînes moléculaires liées de manière forte, type covalente, à une électrode métallique. Théoriquement l'effet d'interférences doit persister pour des chaînes d'AQ et la réalisation d'une jonction planaire permet de plus une mesure directe de conductance à basse température, dans un régime où les effets quantiques sont plus visibles.

Nous avons réalisé des jonctions planaires avec une géométrie croisée comme décrit au § 4.2.1. La Figure 5.9 montre un schéma du processus d'électro-réduction de sels de diazonium du 9,10-dioxo-1-anthracène (AQ diazonium) portant à la formation d'une liaison forte entre la molécule et l'électrode conductrice.

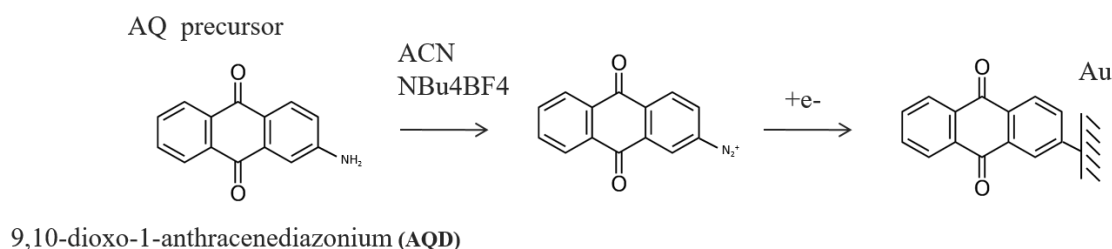


Figure 5.9: Schéma du processus d'électro-réduction de sels de diazonium du 9,10-dioxo-1-anthracène portant au greffage de la molécule d'AQ sur l'électrode d'Au.

L'utilisation de la molécule d'AQ permet de s'affranchir du contrôle précis de la façon dont les molécules sont connectées aux électrodes, le phénomène d'interférences étant intrinsèque à la structure à conjugaison croisée qui les caractérise.

La surface des jonctions ainsi réalisées est comprise entre $\sim 20 \times 20 \mu\text{m}^2$ et $\sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Les épaisseurs de la couche d'AQ typiquement réalisées dans ces jonctions sont estimées à l'AFM entre 5 et 10 nm.

Un exemple de mesure de conductance $G(V)$ et de courant $I(V)$ en fonction de la tension pour une jonction de $\sim 30 \times 30 \mu\text{m}^2$ est donné en Fig. 5.10 (a) et (b) respectivement [9]. Les mesures sont effectuées à température ambiante (rouge) et à 4K (bleu). **Une réduction très marquée de conductance à tension nulle est visible déjà à température ambiante et devient plus marquée à basse température.** La courbe en pointillés bleus est

une comparaison avec le modèle de transport tunnel qui, bien que capable de reproduire le comportement aux plus fortes tensions, ne peut pas expliquer la suppression de conductance mesurée. Par contre la courbe continue bleu est une comparaison avec le modèle à deux sites introduit au § 5.1.3, utilisé ici de manière empirique pour reproduire la signature expérimentale de l'effet d'interférences quantiques moléculaires.

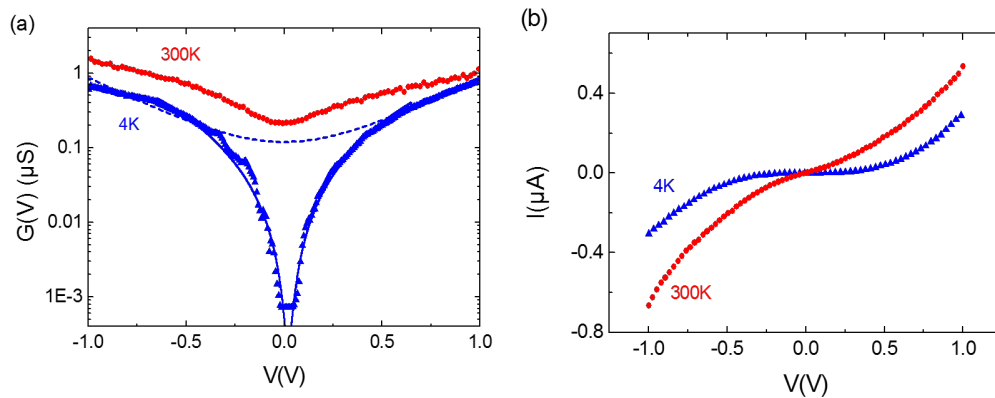


Figure 5.10: Conductance $G(V)$ (a) et courant $I(V)$ (b) en fonction de la tension pour une jonction à base d'une fine couche d'AQ à température ambiante (rouge) et à 4 K (bleu). Une réduction très marquée de conductance est visible à tension nulle. La courbe bleue en pointillé est une comparaison avec le modèle de transport tunnel, la courbe bleu continue est un ajustement selon le modèle à deux sites reproduisant une suppression de conductance caractéristique des interférences quantiques moléculaires.

La réduction de conductance à faible tension se fait sur plusieurs ordres de grandeur, comme aussi visible pour un échantillon équivalent de surface égale à $\sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ en Fig. 5.11 (a), mesuré sur une plus large gamme de tension à 7.5 K. Dans ce cas 4 ordres de grandeur de différence sont visibles entre la conductance à tension nulle et à ± 2 V. La suppression de conductance montre aussi une très forte dépendance en température autour de 0 V, comme visible en Fig. 5.11 (b) dans la gamme de température 11 – 250 K.

Toutes ces signatures expérimentales sont bien en accord avec les attentes théoriques d'un phénomène d'interférences quantiques dans les chaînes d'AQ, bien qu'ils existent d'autres situations physiques qui peuvent induire une réduction de conductance sur lesquelles nous nous sommes interrogés.

5.2.3 Modèles théoriques liés à une suppression de conductance

Dans le paragraphe suivant je passerai rapidement en revue plusieurs situations connues en littérature prévoyant une suppression de conductance à tension nulle. Les comparaisons quantitatives avec les modèles associés ont été largement développées dans le manuscrit de thèse de C. Bessis.

Le phénomène de blocage de Coulomb dynamique (BCD) représente un exemple de processus capable d'induire un tel effet [77,279,280]. Dans une jonction tunnel, avec une résistance R_T bien supérieure au quantum de conductance (R_K), le mécanisme de conduction se réalise par des événements tunnels non corrélés qui peuvent être considérés instantanés et élastiques. Si l'impédance de l'environnement Z_{ext} est plus importante que R_K sur une gamme de fréquences

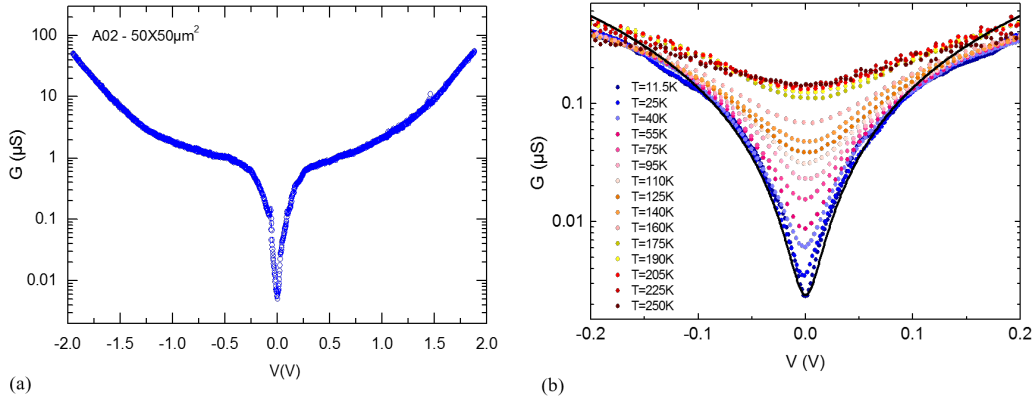


Figure 5.11: (a) Conductance $G(V)$ à 4 K d'une jonction à base d'une couche d'AQ sur une gamme de tension de $-2 \text{ V} < V < 2 \text{ V}$. (b) Conductance $G(V)$ dans l'intervalle de température 11.5 – 250 K d'une jonction à base d'une couche d'AQ dans la gamme de tension $-0.2 \text{ V} < V < 0.2 \text{ V}$

suffisamment larges, l'événement tunnel peut être inélastique, accompagné d'une perte d'énergie qui excite un mode électromagnétique du circuit connecté à la jonction. Cette condition ne se réalise pas de manière fortuite, typiquement l'impédance des lignes de connections est de l'ordre de l'impédance du vide ($Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$) aux fréquences micro-ondes et la fabrication d'un environnement contrôlé de haute impédance est nécessaire. Dans la modélisation la plus simple, l'impédance Z_{ext} est typiquement donnée par le parallèle entre la résistance de l'environnement R_{env} et la capacité de la jonction C . La visibilité du BCD est d'autant plus importante plus $R_{env} \gg R_K$ et plus $E_C > k_B T$ (avec $E_C = e^2/2C$, l'énergie de charge), impliquant des capacités de jonction inférieures au femtoFarad à une température de 4 K. Dans notre expérience la résistance tunnel des jonctions moléculaires est de l'ordre de $10 \text{ M}\Omega - 1 \text{ G}\Omega$, satisfaisant la condition $R_T > R_K$, par contre la résistance des lignes de connections du circuit englobant la jonction est de quelques $\sim \Omega$. De plus en considérant les détails géométriques des jonctions qui ont une configuration verticale, une estimation de capacité de l'ordre du $\sim \text{pF}$ est raisonnable. Ces estimations de R_{env} et C sont en désaccord complet avec une hypothèse de BCD ayant lieu dans nos dispositifs. Autrement dit l'énergie caractéristique $\hbar/R_T C$ liée au temps $R_T C$ est très faible, de l'ordre de 10^{-12} eV . Cette énergie définit l'extension de la suppression de conductance attendue selon la théorie du BCD, en désaccord avec l'expérience. Justifier nos observations expérimentales par le phénomène de BCD requerrait donc des paramètres incompatibles avec les caractéristiques de nos échantillons.

Un autre cas de figure que nous avons considéré est la formation d'agrégats métalliques ou d'impuretés dans la couche moléculaire jouant le rôle de boîtes quantiques, à travers lesquelles se ferait le transport électronique. Dans cette hypothèse la couche moléculaire est responsable du couplage entre la boîte et les électrodes. Dans le cas le plus simple d'une seule boîte piégée dans la couche moléculaire, couplée faiblement aux électrodes, le passage des électrons se fait de manière non cohérente par sa charge et décharge, réalisant ainsi du transport par blocage de Coulomb statique (BC) [279]. Un raisonnement semi-quantitatif permet de mieux sonder cette hypothèse. La dépression de conductance à faible tension présente une structuration (qui va faire l'objet d'une analyse plus approfondie dans les paragraphes successifs), sous la forme

de marches symétriques par rapport à $V=0$ V. Dans le cadre du BC ces marches pourraient être la signature du passage d'un état de charge N à celui successif $N+1$ à cause de l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes. L'échelle d'énergie typique à laquelle on voit clairement les premières marche dans la conductance est de l'ordre de ~ 25 meV, cela peut être interprété comme une estimation grossière de l'énergie de charge. Dans l'hypothèse d'une boîte quantique sphérique de capacité $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon r$ (avec r le rayon de la sphère et ϵ_0, ϵ la constante diélectrique respectivement du vide et relative), on peut donc en extraire le rayon r de la sphère qui serait de l'ordre de 30 nm, estimation incompatible avec l'épaisseur de la couche organique greffée, mesurée à ~ 8 nm. L'épaisseur de la couche moléculaire donne en fait une limite supérieure à la taille des boîtes qui pourraient se former, pour des rayons inférieurs à < 4 nm on devrait s'attendre une énergie de charge supérieure à > 200 meV. La possibilité d'appliquer une tension de grille aurait pu être un élément permettant de mieux consolider cette conclusion.

Un autre phénomène connu en physique mésoscopique pour produire une suppression du transport électronique à faible énergie est la présence d'interaction électron-électron ($e^- - e^-$) dans les conducteurs métalliques diffusifs constituant les électrodes de la jonction [281,282]. Dans les couches minces métalliques, tant que l'interaction coulombienne est suffisamment écrantée, le modèle d'électron indépendant est valide. À des températures suffisamment faibles et pour des dimensions réduites cela n'est plus vrai et l'interaction $e^- - e^-$ peut devenir un processus dominant, réduisant la densité d'états électroniques locale. Cet effet a été mis en évidence expérimentalement en utilisant des jonctions tunnel avec des couches minces métalliques ou des fils métalliques désordonnées comme électrodes [282–284]. La suppression de conductance mesurable reflète le coût en énergie nécessaire pour ajouter un électron au liquide électronique formé par les autres électrons quand il traverse la barrière tunnel. Théoriquement la réduction de conductance tunnel peut être exprimée à partir des propriétés électromagnétiques du système en utilisant une modélisation équivalente à celle du blocage de Coulomb dynamique [279,281,285]. L'étude de la propagation du champ électromagnétique dans une électrode de taille finie et en présence d'une barrière tunnel a permis d'établir un critère de dimensionnalité effective qui détermine la dépendance en tension de la conductance. Cette dimensionnalité effective dépend de la comparaison des énergies sondées expérimentalement avec l'énergie de Thouless électromagnétique $E_{Th_i}^* = \hbar D^*/L_i^2$, associée à la diffusion du champ électromagnétique à travers la jonction, où L_i est la longueur de l'électrode dans la direction i , et D^* est la constante de diffusion du champ électromagnétique, égale à $1/R_{\square}C_S$ (avec $R_{\square}$ la résistance par carré des électrodes et C_S la capacité par unité de surface de la jonction). Les directions pour lesquelles l'énergie de Thouless électromagnétique est inférieure aux énergies sondées contribuent à la dimensionnalité effective. La variation de conductance relative $\delta G(V)/G$ en fonction de la tension V selon la dimensionnalité ainsi définie montre une dépendance en $\sqrt{eV/\hbar}$, $\log(eV/E_{th}^*)$ et $-\sqrt{E_{th}^*/eV}$ pour les cas 3D, 2D et 1D respectivement. Une comparaison avec les données expérimentales montre qu'aucune de ces dépendances n'est compatible avec nos observations.

Une réduction de densité d'états liée à l'interaction $e^- - e^-$ est prédite aussi dans la limite opposée des isolants désordonnés où du transport de charge peut avoir lieu par un mécanisme inélastique de hopping entre sites localisés. Le mécanisme de hopping entre sites premiers voisins spatialement proches a été bien décrit par Mott et coauteurs [175,177]. Pour une distribution faible de sites localisés et à suffisamment faible énergie, afin d'éviter tous processus stimulés par le champ électrique, il est possible d'extraire l'énergie caractéristique d'activation E_a du processus de hopping par la représentation d'Arrhenius. Pour les jonctions à base d'AQ

un dépendance en température n'est visible que dans la région de suppression de conductance, dans cette hypothèse on devrait imaginer qu'un mécanisme de hopping ne soit actif qu'à faible tension, mais une analyse de l'allure de la conductance à tension nulle ne montre pas un comportement linéaire quand une représentation d'Arrhenius est utilisée. À basse température et pour une concentration de sites localisés plus importante, un régime dit de "variable range hopping" (VRH) peut se réaliser, pour lequel un mécanisme de hopping entre sites localisés en énergie plus que spatialement se vérifie. Les charges dans ce cas sautent sur des distances supérieures à la longueur de localisation. La conductance à faible tension varie alors en fonction de la température comme $G(T) \propto \exp(-T_0/T)^\nu$ avec $\nu = 1/4$. Efros et Shklovskii [286] ont montré que l'introduction de l'interaction $e^- - e^-$ dans le modèle VRH induit une modification de la densité d'état électronique qui a comme conséquence une variation de l'exposant ν , qui change en $\nu = 1/2$, et l'apparition d'un gap de conductance de largeur $e^3(N_0/k^3)^{1/2}$, avec N_0 la densité d'états sans interaction et k la constante diélectrique. Dans cette description on attend donc l'apparition d'un gap de Coulomb dans la conductance avec une dépendance en température de la conductance à tension nulle du type $G(T) \approx \exp(-T_0/T)^{1/2}$. Ce "gap de Coulomb" a été observé dans les semiconducteurs dopés (SiB, nGe) [287,288], dans les polymères conducteurs [289] comme aussi dans les réseaux de nano-cristaux d'or de taille nanométrique couplés par des ligands alkiles [290]. La représentation de nos résultats en suivant cette modélisation n'a pas non plus donné un bon accord.

L'état de liquide de Luttinger (LL) est le dernier modèle que nous avons considéré portant à une réduction de conductance à faible tension. L'état LL est un état quantique prédit pour les systèmes métalliques à une dimension où l'interaction coulombienne $e^- - e^-$ devient suffisamment forte pour induire une déviation de la description de la mer électronique en terme de liquide de Fermi [291,292]. Dans cet état la charge et le spin de l'électron sont découplés et les excitations élémentaires sont des oscillations collectives de densité de charge et de spin qui se propagent de manière cohérente mais à différentes vitesses. La réalisation d'état LL est particulièrement délicate et son observation est encore controversée. Cet état a été évoqué dans certains systèmes 1D tels quels les nanotubes de carbone monoparois balistiques [293,294], les polymères semiconducteurs [295], les nano-fibres [296], les fagots de nanofils [297,298]. La conductance d'un canal 1D LL est égale à $G = ge^2/h = gG_0$, avec G_0 le quantum de conductance et g un paramètre adimensionnel qui mesure l'intensité de l'interaction $e^- - e^-$. Pour une interaction répulsive $g^2 = (1 + U/2E_F)^{-1}$, avec U l'interaction coulombienne. Dans la théorie du transport de Landauer, la conductance d'un canal unique avec un centre de "scattering" est déterminée par la probabilité de transmission à travers la barrière pour une onde incidente provenant d'une des électrodes. La conductance peut varier continument entre 0 et G_0 . Dans le cas d'un LL, où l'approximation de liquide de Fermi n'est plus valide à cause des interactions, l'effet d'une barrière sur le transport change drastiquement. À T finie la conductance à faible tension suit une loi de puissance en température de la forme $G(T) \sim T^{\frac{2}{g}-2} = T^\alpha$, ainsi que le courant à faible T suit une loi de puissance en fonction de la tension de la forme $I(V) \sim V^{\frac{2}{g}-2} = V^\beta$, avec $\beta = \alpha + 1$. Ces relations sont valides pour des échelles d'énergie plus importantes que $k_B T_L$, où $T_L = \hbar v_F / k_B L$, avec v_F la vitesse de Fermi. La théorie LL prédit aussi l'universalité des courbes $I(V)$ à différentes températures par une loi d'échelle [291,292]. Nous avons pu constater que le modèle LL est isomorphe à la théorie du transport cohérent de Landauer dans un conducteur cohérent. Donc en principe une modélisation LL peut décrire aussi nos données expérimentales, mais cela suppose que la couche moléculaire forme un ensemble de fils moléculaires 1D conducteurs complètement indépendants. Cette hypothèse ne peut

pas être exclue complètement, mais étant la capacité de réaliser un état de liquide de Luttinger (LL) très controversée en littérature, elle nous semble raisonnablement peu probable.

5.2.4 Comparaison avec les jonctions organiques et inorganiques

Compte tenu de l’expertise développée sur le transport dans les dispositifs à base de BTB, nous avons effectué une comparaison entre les caractéristiques de transport électronique de jonctions à base d’une couche d’AQ avec celles à base d’une couche de BTB. Pour sa structure, nous ne nous attendons pas à ce que la couche de BTB montre un effet d’interférences quantiques intrinsèques, bien que la présence d’un groupe aromatique et l’impossibilité de contrôler son ancrage peuvent induire un tel phénomène. La Figure 5.12 montre la comparaison entre les caractéristiques de transport d’une jonction à base d’une couche de ~ 7 nm d’AQ (courbes (a) et (c)) et deux jonction avec une couche de 2 – 3 nm et 7 nm de BTB (courbes (b) et (d)) à 300 K. La jonction englobant une couche de BTB ~ 7 nm (Fig. 5.12 (b) et (d), carrés vides) d’épaisseur comparable à celui d’AQ, montre un très faible courant et une très faible conductance sur une large gamme de tension. La conductance proche de $V = 0$ ne montre pas de forme caractéristique attribuable à un effet d’interférences, comme c’est le cas par contre de la jonction à base de AQ. Pour atteindre des valeurs de conductance plus facilement mesurables à travers des couches de BTB, nous avons réalisé des jonctions avec une couche plus fine, de 2 – 3 nm. Cela résulte en une jonction plus passante (fig. 5.12 (b) et (d), cercles pleins). La conductance suit bien une description de type transport tunnel (ligne continue noire) et aucune anomalie à faible tension est discernable. Cette comparaison est effectuée à température ambiante, la mesure de conductance des jonctions à base d’une couche de BTB dans le régime de faible tension étant plus difficile à plus basse température.

Nous avons aussi effectué le même type de comparaison pour le cas d’une jonction inorganique fabriquée de manière analogue aux jonctions moléculaires. À partir d’une électrode d’Al, un processus d’oxydation in-situ permet la réalisation d’une barrière d’ AlO_x d’épaisseur nanométrique. Une contre-électrode en Ti/Au est successivement évaporée en géométrie croisée par masque mécanique. La Figure 5.13 compare les mesures de conductance pour une jonction à base d’une couche d’AQ (a) et une jonction tunnel inorganique (b), révélant aussi dans ce cas l’absence de suppression de conductance à faible tension. Cela nous permet de nous assurer qu’aucune étape du processus de fabrication ne produit de manière systématique un effet induisant une suppression de conductance (i.e. contamination, présence du Ti,...).

L’ensemble de ces analyses renforcent l’interprétation que nous avons faite des résultats de transport électronique dans les jonctions à base d’AQ en termes d’occurrence d’un effet d’interférences quantiques moléculaires.

5.2.5 Interaction électron-phonon et interférences quantiques moléculaires

Les molécules sont les plus petits nano-objets exploitables pour la réalisation de nano-dispositifs, mais elles possèdent aussi un intérêt plus fondamental, elles sont les objets idéaux où sonder l’interaction des électrons de conduction avec les degrés de liberté vibrationnels (interaction $e^- - ph$). Récemment la spectroscopie du transport inélastique a trouvé un recouvrement intéressant avec le sujet des interférences quantiques moléculaires [271, 299–301]. L’effet d’interférences en fait ne va pas complètement disparaître à cause de la décohérence due à l’interaction inélastique $e^- - ph$, et en plus la contribution inélastique au courant devient un terme dominant, qui peut être exploité pour exalter la signature des phonons excités. En fait l’interaction $e^- - ph$ ne

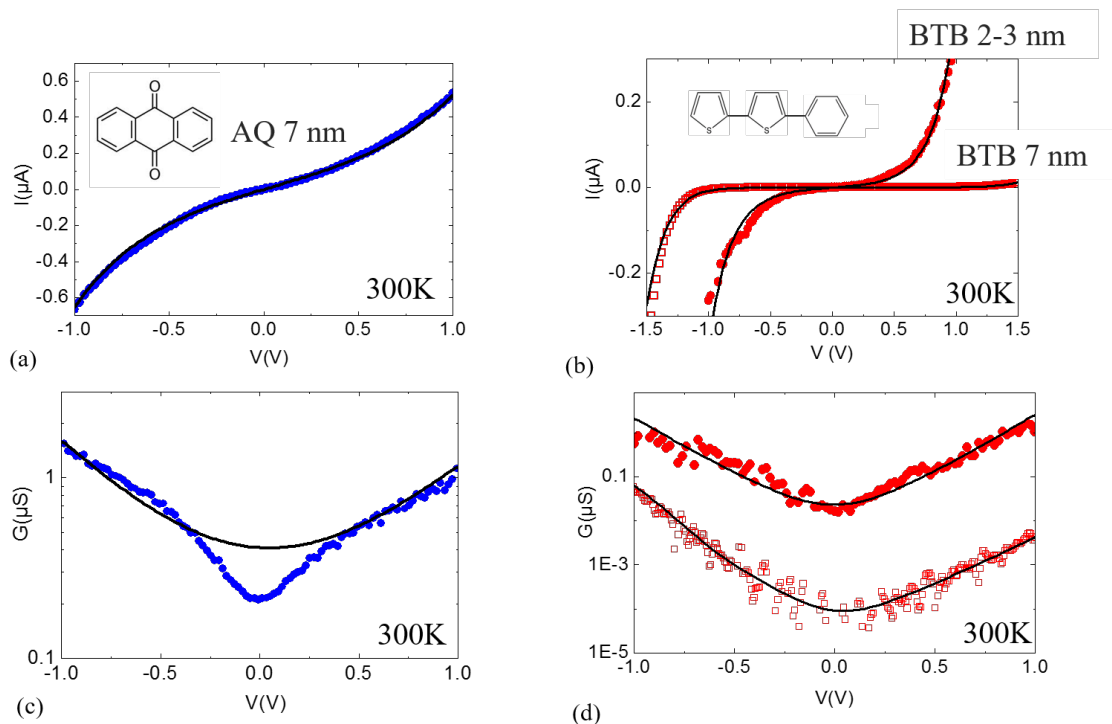


Figure 5.12: Caractéristique $I(V)$ d'une jonction à base d'une couche d'AQ de ~ 7 nm (a) d'une jonction à base d'une couche de BTB de ~ 7 nm (carrés rouges vides) et $\sim 2-3$ nm (cercles rouges pleins) (b). Les insets montrent la structure des molécules considérées. (c) Conductance de la jonction en (a) et (d) conductance des jonctions en (b). Toutes les courbes sont mesurées à $T = 300$ K. Les lignes continues noires représentent les ajustements suivant un modèle de jonction tunnel.

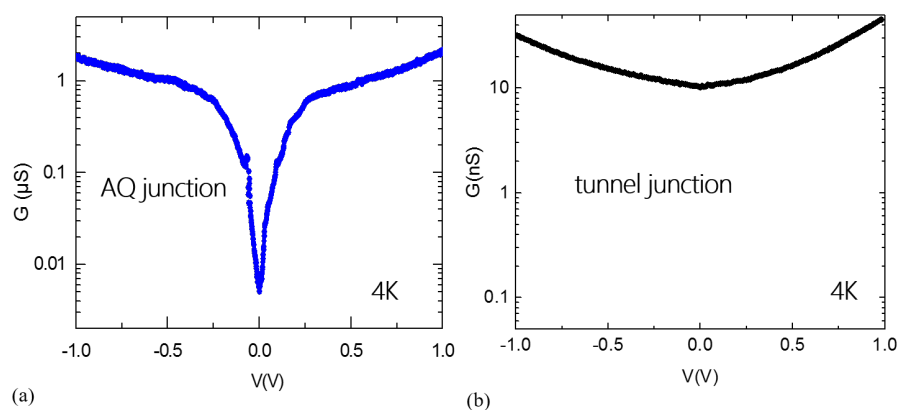


Figure 5.13: Conductance $G(V)$ d'une jonction à base d'une couche d'AQ (a) comparée à une jonction avec une barrière tunnel inorganique en AlO_x (b). Les courbes sont mesurées à $T = 4$ K.

produit typiquement qu’un faible effet sur la conductance des jonctions moléculaires, avec des variations de seulement quelques pourcents [302–306]. Expérimentalement, l’interaction $e^- - ph$ ouvre un nouveau canal de transport, visible par une marche dans la mesure de conductance à chaque mode phononique activé. L’amplitude de ces marches dépend du couplage des électrons au mode excité. Plus la température est élevée plus ces structures sont arrondies et peu visibles. En présence d’interférences quantiques moléculaires les marches, se produisant dans une gamme d’énergie où la conductance est supprimée, possèdent une visibilité améliorée. De plus la variation de conductance à tension nulle en fonction de la température est fortement sensible à la présence de cette interaction [271]. Récemment Ballman et co-auteurs ont reporté le premier travail sur l’effet de décohérence lié à l’interaction $e^- - ph$ dans les jonctions à molécule unique présentant un effet d’interférences destructives obtenues par cassure mécanique [307]. En particulier ils ont démontré qu’une augmentation de température est accompagnée par une augmentation du courant dans les jonctions à cause de l’excitation des modes de vibration de basse énergie. Aucune autre investigation n’a été reportée depuis en littérature.

Une inspection des courbes expérimentales des mesures de conductance pour les jonctions à base d’AQ que nous avons développées permet de révéler systématiquement la présence de marches dans la région de réduction de conductance, symétriques par rapport à $V = 0$, comme montré dans l’exemple de la Fig. 5.14 (a). Nous avons donc étudié cette robuste preuve expérimentale dans le cadre du modèle simple à deux sites incluant la contribution due à l’interaction $e^- - ph$ [10].

Récemment la contribution au courant due à l’interaction $e^- - ph$ en présence d’un effet de QI a été calculé théoriquement [271] et aussi des études sur les règles de propension qui peuvent jouer un rôle dans la sélection des modes excités en présence d’interférences ont été explorées [299, 300]. En particulier il a été prédit qu’en présence d’interférences on devrait détecter des modes vibrationnels d’ordre supérieur. Les calculs de transport électronique sont basés sur l’approche NEGF et sur la formulation de Meir-Wingreen [269, 308]. Dans cette approche de la manière la plus générale le courant de l’électrode $i = G, D$ vers la molécule s’exprime comme:

$$I_i(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \text{Tr} [\Sigma_i^<(E) \mathbf{G}^>(E) - \Sigma_i^>(E) \mathbf{G}^<(E)]$$

où $\mathbf{G}^>(E)$ ($\mathbf{G}^<(E)$) est la fonction de Green *greater* (*lesser*) de la molécule, qui prend en compte toutes interactions et $\Sigma_i^>(E)$ ($\Sigma_i^<(E)$) la self-énergie *greater* (*lesser*) de l’électrode i due au couplage entre les électrodes et la molécule, avec $\mathbf{G}^{\gtrless}(E) = \mathbf{G}^r(E) \Sigma_{tot}^{\gtrless}(E) \mathbf{G}^a(E)$, où $\Sigma_{tot}^{\gtrless}(E)$ est la somme de toutes les contributions à la self-énergie.

Pour un dispositif sans interaction, cette équation revient simplement à la formule de Landauer (éq. 5.7). L’interaction $e^- - ph$ est incluse dans l’hamiltonien de la molécule de la manière suivante:

$$\mathbf{H}_M = \mathbf{H}_M^0 + \sum_{\lambda} \mathbf{M}_{\lambda} (b_{\lambda}^{\dagger} + b_{\lambda}) \quad (5.11)$$

où $\mathbf{H}_M^0$ est l’hamiltonien de la molécule correspondant à la configuration des coordonnées nucléaires à l’équilibre et à température nulle, $\mathbf{M}_{\lambda}$ est la matrice de couplage $e^- - ph$ pour le mode λ et $b_{\lambda}^{\dagger}$, b_{λ} sont respectivement les opérateurs de création et annihilation du mode λ . Le calcul du courant incluant la contribution inélastique est complexe d’un point de vue

computationnel, par conséquent l'approximation LOE (lowest order expansion) est typiquement utilisée. Cela suppose que le couplage $e^- - ph$ est faible et que la densité d'états électroniques varie faiblement avec l'énergie. Dans cette approximation les fonctions $\mathbf{G}^{r/a}$ et $\Sigma^{r,a}$ varient très lentement en fonction de l'énergie sur une échelle donnée par l'énergie des phonons, $\hbar\omega_\lambda$ et un développement limité à l'ordre plus bas en $\mathbf{M}_\lambda$ de l'expression du courant est alors possible. Le courant s'exprime alors comme $I_{tot}(V) = I_{el}(V) + \sum_\lambda I_{in}(V, \lambda)$, où $I_{el}(V)$ est le terme purement élastique et $\sum_\lambda I_{in}(V, \lambda)$ est la somme sur les contributions inélastiques associées à chaque mode λ . Le terme $I_{in}(V, \lambda)$ est donnée par :

$$I_{in}(V, \lambda) = I_\lambda(V, T, \langle n_\lambda \rangle) \times \text{Tr} \left[\mathbf{G}_0^a \Gamma_L \mathbf{G}_0^r \left\{ \mathbf{M}^\lambda \mathbf{A}_{0,R} \mathbf{M}^\lambda + \frac{i}{2} \left(\Gamma_R \mathbf{G}_0^a \mathbf{M}^\lambda \mathbf{A}_0 \mathbf{M}^\lambda - h.c. \right) \right\} \right] \quad (5.12)$$

où

$$I_\lambda = \frac{e}{\pi \hbar} \left(2eV \langle n_\lambda \rangle + \frac{\hbar\omega_\lambda - eV}{e^{\beta(\hbar\omega_\lambda - eV)} - 1} - \frac{\hbar\omega_\lambda + eV}{e^{\beta(\hbar\omega_\lambda + eV)} - 1} \right) \quad (5.13)$$

avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $\mathbf{G}_0^{a(r)}$ la fonction de Green avancée (retardée) en absence d'interaction $e^- - ph$, $\langle n_\lambda \rangle$ est la distribution de Bose-Einstein, $\mathbf{A}_0 = i(\mathbf{G}_0^r - \mathbf{G}_0^a)$ et $\mathbf{A}_{0,R} = \mathbf{G}_0^r \Gamma_R \mathbf{G}_0^a$.

Nous avons donc interprété nos données expérimentales dans ce formalisme en effectuant simultanément un ajustement de la courbe de conductance en fonction de la tension, $G(V)$, à la plus basse température mesurée, et un ajustement de la courbe de conductance à tension nulle en fonction de la température, $G_{V=0}(T)$, sur la base des éqs. 5.12 et 5.13. Nous avons utilisé le modèle simplifié à deux sites, capable de capturer la physique du phénomène d'interférences moléculaires. Les résultats de cet ajustement apparaissent en Fig. 5.14, où on montre la mesure de la conductance en fonction de la tension (courbe noire) pour une jonction à base d'une couche d'AQ de ~ 8 nm à $T = 11.5$ K (Fig. 5.14 (a)) et la dépendance en température de la conductance à tension nulle pour le même échantillon (Fig. 5.14 (b)). Dans ce dernier cas, un saut apparaît à $T \simeq 170$ K, par conséquent les données à $T > 160$ K ne sont pas considérés pour l'ajustement. Les barres verticales en Fig. 5.14 (a) indiquent les marches distribuées symétriquement par rapport à la tension nulle. Les énergies des modes phononiques excités sont introduites dans l'ajustement théorique par la détermination précise de la position en tension des marches de conductance (mieux visibles dans la dérivée seconde du courant en fonction de la tension). En moyenne, nous avons trouvé une dizaine de modes communs à 4 échantillons dans la gamme d'énergie 5 mV-200 mV. Les données de $G(0)$ vs. T sont bien reproduits dans la gamme de température d'intérêt comme aussi la dépendance de $G(V)$ à faible énergie. La modélisation surestime la conductance à plus forte tension ($V > 40$ mV) de manière pas surprenante, la description théorique étant d'autant plus valide plus on est au voisinage de l'énergie de Fermi, $E_F = 0$.

En utilisant les paramètres extraits de cette procédure d'ajustement, nous pouvons bien décrire les données expérimentales de la conductance en fonction de la tension aux plus hautes températures, comme montré en Fig. 5.15, dans la gamme d'énergie -30 mV $< V < 30$ mV et de température 11 K $< T < 160$ K. Le calcul de conductance est fait sans paramètre ajustables et il est remarquablement en accord avec les données expérimentales. L'effet de la température est inclus à travers les fonctions de Fermi des électrodes et la distribution de Bose-Einstein.

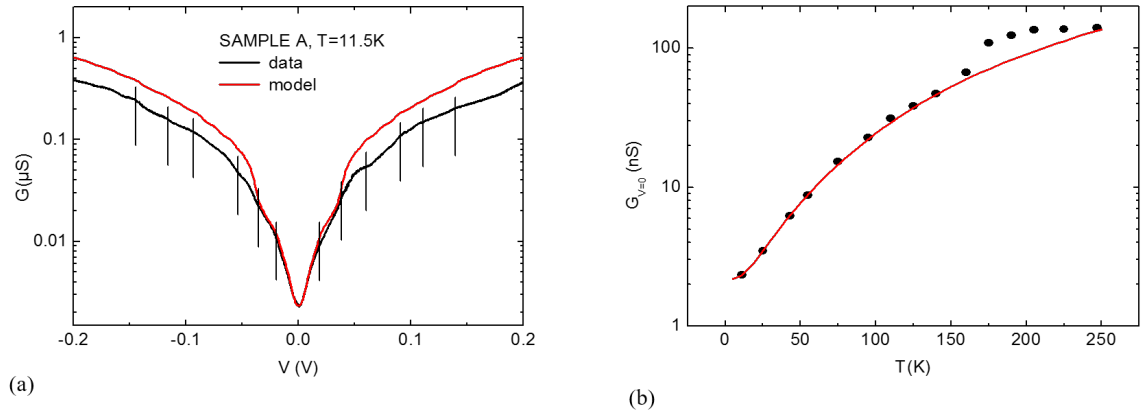


Figure 5.14: (a) Conductance $G(V)$ en fonction de la tension (courbe noire) pour une jonction à base d'une couche d'AQ mesurée à $T = 11.5\text{ K}$. Les barres verticales indiquent les marches distribuées symétriquement par rapport à la tension nulle. (b) Dépendance en température de la conductance à tension nulle $G(0)$ (cercles noirs) pour le même échantillon. Un saut apparaît à $T \simeq 170\text{ K}$, par conséquent les données à $T > 160\text{ K}$ ne sont pas considérées pour l'ajustement. Les courbes rouges représentent l'ajustement sur la base de la description théorique donnée par les éqs. 5.12 et 5.13.

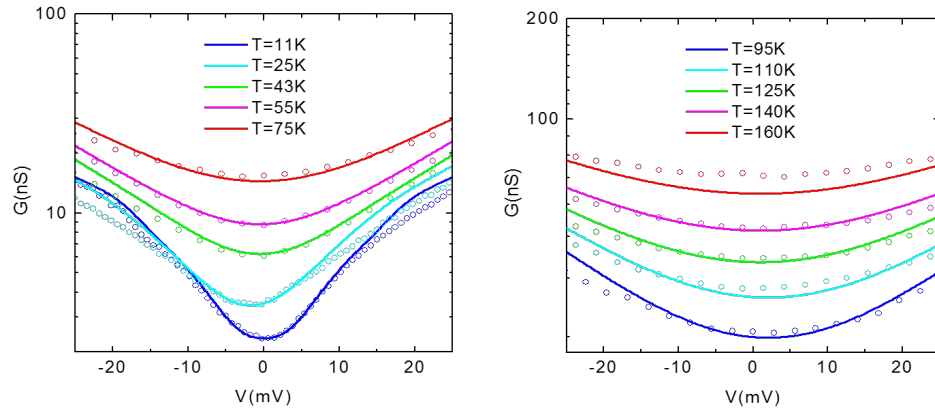


Figure 5.15: Conductance à faible tension dans la gamme de température $11\text{ K} < T < 160\text{ K}$ comparée à la description théorique donnée par les éqs. 5.12 et 5.13. Aucun paramètre d'ajustement n'est utilisé.

L'analyse expérimentale de la contribution de l'interaction $e^- - ph$ au transport dans les dispositifs moléculaires présentant un effet d'interférences quantiques renforce notre interprétation de l'effet d'interférences et ouvre des nouvelles perspectives vers le développement de nouvelles méthodes spectroscopiques tirant parti du transport cohérent moléculaire.

5.2.6 Spectroscopie par transport électronique inélastique

La spectroscopie des états vibrationnels d'un système moléculaire faisant parti d'un dispositif est une investigation cruciale permettant de confirmer la présence et la nature de la molécule

sans ambiguïté. Dans le cas non cohérent, réalisé par exemple dans les dispositifs à molécule unique avec faible couplage aux électrodes, le transport électronique suit le régime de blocage de Coulomb et l'analyse des caractéristiques de transport en fonction d'une tension de grille porte des signatures relatives aux excitations vibrationnelles [16, 142, 309–312]. Pour un système moléculaire fortement couplé aux électrodes, comme dans le régime d'interférences quantiques, la spectroscopie IETS (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) est la méthode plus appropriée d'investigation. Une mesure directe de la dérivée seconde du courant par rapport à la tension, d^2I/dV^2 , permet en fait de mettre mieux en évidence les marches de conductance, signatures des états vibrationnels contribuant au transport [303–306, 313–316].

Récemment, dans le cadre du stage de C. Salhani, nous avons réalisé une étude de l'interaction $e^- - ph$ dans une couche d'AQ visant à mieux adresser les modes vibrationnels détectables [11]. Nous avons réalisé des mesures directes de spectroscopie de transport inélastique de jonctions à base d'une fine couche d'AQ en comparant cette analyse avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR) sur une couche d'AQ greffée en pleine plaque sur une surface d'Au et par spectroscopie en réflexion-absorption (IRRAS) sur des poudres de AQ mélangées à des sels de KBr . La Figure 5.16 (a) montre la courbe $I(V)$ (rouge) et $G(V)$ (noire) pour une jonction à base d'une couche d'AQ de ~ 8 nm, mesurée à $T = 5$ K. Des nombreuses structures dans la conductance apparaissent dans tout l'intervalle d'énergie exploré, -0.5 V $< V < 0.5$ V. Simultanément une mesure directe de d^2I/dV^2 vs. V par détection synchrone est effectuée, montrée en Fig. 5.16 (b) par la courbe noire. En rouge les données sont représentées après symétrisation, suivant la relation simple $y = [f(x) - f(-x)]/2$, révélant l'existence de pics symétriques.

Le signal d^2I/dV^2 est plus intense que ce qui est typiquement mesuré par IETS par des sondes locales ou dans les jonctions tunnel. Dans ces cas les intensités typiques normalisées $\frac{d^2I/dV^2}{dI/dV}$ sont de l'ordre de $1 - 3$ V $^{-1}$, alors que pour les jonctions à base d'AQ nous avons mesuré des intensités normalisées de l'ordre de $5 - 10$ V $^{-1}$, jusqu'à trois fois plus importantes, à faible tension, là où la conductance est supprimée à cause des interférences quantiques.

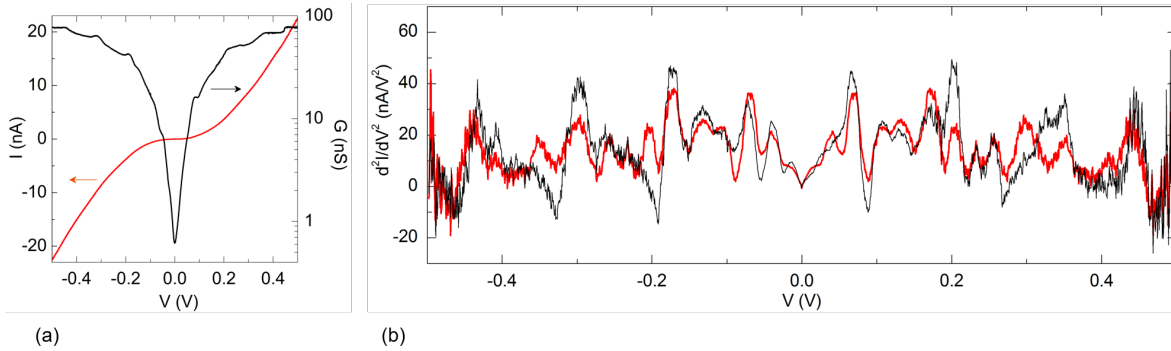


Figure 5.16: (a) Mesure de $I(V)$ (rouge) et $G(V)$ (noire) d'une jonction à base d'une couche d'AQ de 8 nm dans l'intervalle d'énergie -0.5 V $< V < 0.5$ V à $T = 5$ K. (b) Mesure simultanée de d^2I/dV^2 vs. V de la même jonction, la courbe noire représente les données brutes et la courbe rouge les données après symétrisation.

Une analyse plus détaillée des structures mesurées est donnée en Fig. 5.17 où le signal $(d^2I/dV^2)/(dI/dV)$ est montrée dans les intervalles de tension faible (a), intermédiaire (b) et haut (c). La mesure des spectres infrarouges est représentée en Fig. 5.18. Le panneau

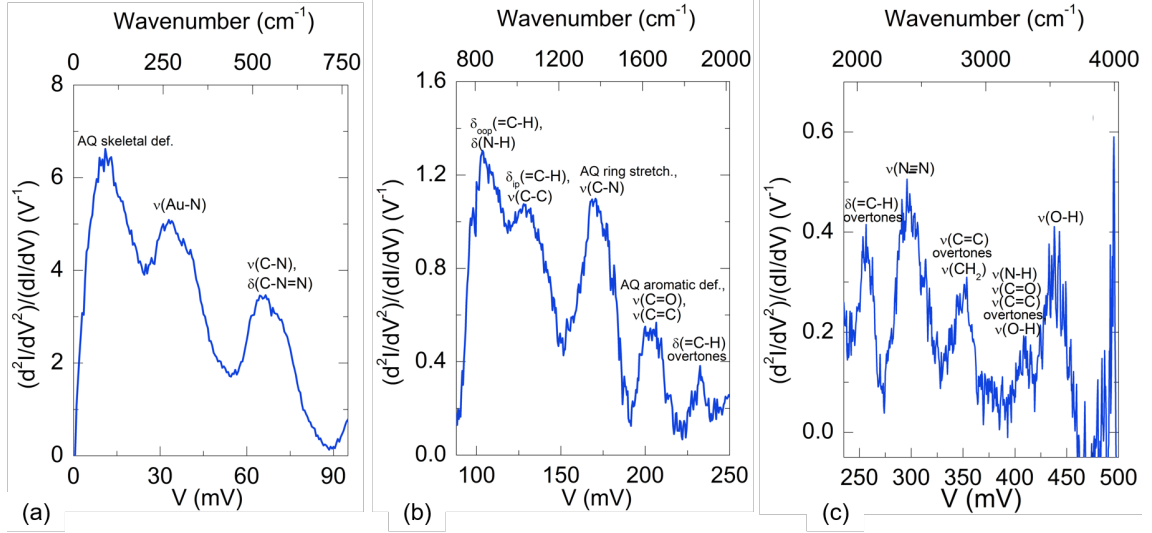


Figure 5.17: Signal normalisée $(d^2I/dV^2)/(dI/dV)$ dans les intervalles de tension faible (a), intermédiaire (b) et haut (c). L'assignation des pics est indiquée suivant la littérature [304, 317–330].

supérieur montre le spectre d'absorption ATR et celui inférieur la mesure IRRAS. Les lignes noires verticales indiquent la position des modes communs aux deux mesures.

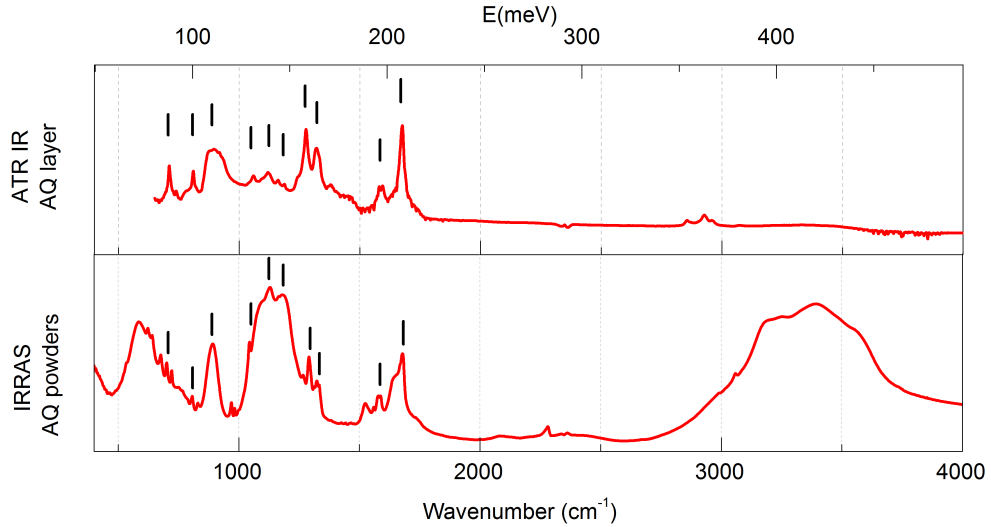


Figure 5.18: Spectre IR ATR pour un échantillon d'Au greffé avec une couche fine d'AQ (panneau supérieur) et spectre IRRAS de poudres d'AQ (panneau inférieur). Les spectres sont représentés de manière à que les informations sur les modes excités soient associées à des pics. Les lignes noires verticales indiquent la position de modes communs.

Les mesures de spectroscopie par transport inélastique sont typiquement compliquées à interpréter à cause d'une absence de règles de sélection bien déterminées, plusieurs travaux théoriques ont donné plutôt des règles de propension [331, 332]. Au contraire pour la spec-

troscopie infrarouge et Raman, des règles de sélection bien définies existent permettant l'assignation des modes excités observés [319]. Les tableaux 5.1 et 5.2 résument l'assignation de modes effectuée après comparaison avec la littérature [304, 317–330] pour la mesure de transport électronique inélastique et pour les modes communs détectés par spectroscopie infrarouge respectivement. Les signatures typiques des modes associés à la molécule d'AQ sont visibles dans toute la gamme d'énergie. Les modes de déformation (δ) et de stretching (ν) associés aux liaisons $= C - H$, $C = C$ et $C = O$ sont présents comme indiqué dans la Fig. 5.17. Plusieurs vibrations associées à des liaisons à base d'azote sont aussi reconnaissables. Il faut noter que la complexité de la structure moléculaire fait qu'une assignation exclusive des pics n'est pas toujours possible. De plus dans les systèmes moléculaires présentant un effet d'interférences quantiques on s'attend à pouvoir détecter des modes d'ordre supérieure ("overtone"), plusieurs bandes associées aux liaisons $C = C$, $C = O$ and $= C - H$ peuvent être interprétées dans ce sens. Nous n'avons pas de signature de la liaison covalente $Au - C$, attendue typiquement à une énergie de l'ordre de 50 meV [317, 318]. Plus probablement une signature d'une liaison type $Au - N$ est présente vers 35 meV [327–330]. La spectroscopie de transport inélastique couplée à l'occurrence de l'effet d'interférence rend plus visibles les pics à faible énergie, permettant de reconnaître plusieurs liaisons azotées (stretching $C - N$, déformation $C - N = N$, stretching $Au - N$, stretching $N \equiv N$ et stretching $N - H$) typiquement peu visibles en spectroscopie IR. En fin dans la partie à plus haute énergie des spectres, on peut remarquer des pics associés à des traces d'eau ou de solvants organiques.

La comparaison entre les tableaux montre l'existence de modes communes entre les mesures IR et IETS dans la gamme d'énergie $100 \text{ mV} < E < 200 \text{ mV}$. La mesure IETS révèle par contre des modes dans une gamme d'énergie dans laquelle la spectroscopie IR manque d'informations. En particulier on retrouve des vibrations associés aux liaisons à base d'azote, pratiquement absents en spectroscopie IR. La présence de modes collectifs doit sûrement jouer un rôle dominant dans des systèmes composés de chaînes moléculaires, cet aspect demande une analyse théorique plus poussée. La comparaison effectuée montre le potentiel d'une spectroscopie par transport inélastique à travers des couches moléculaires à interférences quantiques, d'une part pour l'exaltation du signal détectable et d'autre part pour la possibilité de révéler des signatures de modes excités dans une gamme d'énergie où les techniques plus standard de spectroscopie optique ne sont pas efficaces.

Table 5.1: *Assignment des modes principales détectés par spectroscopie de transport inélastique dans une jonction Au/AQ/Au*

Énergie (meV)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignment
6 – 18	48 – 145	AQ skeletal def.
25 – 40	200 – 322	$\nu(\text{Au} - \text{N})$
60 – 75	484 – 605	$\nu(\text{C} - \text{N}), \delta(\text{C} - \text{N} = \text{N})$
100 – 110	800 – 890	$\delta_{oop}(\text{C} - \text{H}), \delta(\text{N} - \text{H})$
125 – 135	1000 – 1090	$\delta_{ip}(\text{C} - \text{H}), \nu(\text{C} - \text{C})$
165 – 180	1330 – 1450	AQ ring stretch., $\nu(\text{C} - \text{N}), \nu(\text{N} = \text{N})$
200 – 210	1600 – 1700	AQ aromatic def., $\nu(\text{C} = \text{C}), \nu(\text{C} = \text{O})$
230 – 235	1850 – 1890	$\delta(\text{C} - \text{H})$ overtones
250 – 265	2015 – 2140	$\delta(\text{C} - \text{H})$ overtones
285 – 310	2300 – 2500	$\nu(\text{N} \equiv \text{N})$
345 – 360	2780 – 2900	$\nu(\text{C} = \text{C})$ overtones, $\nu(\text{CH}_2)$
400 – 415	3225 – 3350	$\nu(\text{N} - \text{H}), \nu(\text{O} - \text{H})$
427 – 450	3440 – 3630	$\nu(\text{C} = \text{O})$ overtones, $\nu(\text{C} = \text{C})$ overtones $\nu(\text{O} - \text{H})$

Table 5.2: *Assignment des modes communs détectés par spectroscopie ATR sur une surface d'Au greffée par une fine couche d'AQ et par spectroscopie IRRAS sur des poudres d'AQ.*

Énergie (meV)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignment
88	710	$\delta_{oop}(\text{C} - \text{H})$
100	810	$\delta_{oop}(\text{C} - \text{H}), \delta(\text{N} - \text{H})$
107 – 115	860 – 930	$\delta_{oop}(\text{C} - \text{H})$
130	1060	$\delta_{ip}(\text{C} - \text{H}), \nu(\text{C} - \text{C})$
140	1120	$\delta(\text{C} - \text{H})$
147	1190	$\nu(\text{C} - \text{C})$
159	1280	$\delta(\text{C} - \text{H})$
164	1320	AQ ring stretch., $\nu(\text{C} - \text{N})$
196 – 198	1580 – 1600	AQ aromatic def., $\nu(\text{C} = \text{C}), \nu(\text{C} = \text{O})$
208	1675	AQ aromatic def., $\nu(\text{C} = \text{C}), \nu(\text{C} = \text{O})$

- CHAPTER 6 -

PERSPECTIVES

Dans ce chapitre je présenterai les projets dans lesquels je suis actuellement investie et les projets que je souhaite développer dans la suite de mon parcours. Pendant ces dernières années d'activité de recherche, le sujet des interférences quantiques au niveau moléculaire a focalisé fortement mon attention, cela reste encore une thématique en plein essor sur laquelle je souhaite continuer à m'investir. Beaucoup de questions sont encore à clarifier concernant le rôle des interférences quantiques dans la conduction moléculaire cohérente. Par exemple, le phénomène d'interférences destructives ne peut pas supprimer le flux de désordre, c'est à dire le courant d'entropie, par conséquent le pouvoir thermoélectrique, qui est l'entropie par unité de charge portée par le courant électrique, est accru là où la transmission électronique est supprimée [333, 334]. Les interférences au niveau moléculaire sont liées à la configuration énergétique des orbitales moléculaires proches de l'énergie de Fermi, la capacité de contrôler la position en énergie de ces orbitales permettrait une modulation de la conductance. Cela est l'idée qui définit le transistor à interférences quantiques (QUIET) de Cardamone et co-auteurs [260] et peut être réalisée en introduisant un champ électrique local pour adresser la couche moléculaire. Une mesure du coefficient thermoélectrique et la réalisation d'un QUIET permettrait aussi de révéler l'occurrence du phénomène d'interférences avec une approche différente. De plus, d'autres effets subtiles sont prévus dans le transport électronique couplés aux interférences quantiques moléculaires, tel qu'une résistance différentielle négative [24, 335]. Enfin, à cause de leur temps de cohérence de spin particulièrement long, les molécules organiques trouvent leur intérêt aussi dans le domaine de la spintronique moléculaire, ouvrant vers des nouvelles questions, telles que l'influence des interférences sur le transport polarisé en spin [336]. Des questions aussi très fondamentales et plus générales se posent concernant la manière de décrire théoriquement le transport à travers des jonctions comme celles qu'on fabrique, qui possèdent une géométrie plus complexe par rapport au cas d'une molécule unique ou d'une chaîne moléculaire isolée.

Tous ces aspects ont un intérêt naturellement fondamental mais aussi appliqué, dans le but de concevoir des nouveaux dispositifs pour la récupération et conversion d'énergie ou des interrupteurs moléculaires par exemple. L'élaboration de ces sujets nécessite clairement un approfondissement théorique qui sera possible à travers un dialogue déjà entamé avec des spécialistes du sujet tel quel le Dr. T. Markussen, avec qui une collaboration a démarré lors de l'étude de l'interaction électron-phonon dans les jonctions moléculaires, ou le Prof. C. Goupil, expert de transport thermique dans les systèmes mésoscopiques, travaillant au laboratoire LIED de l'Université Paris-Diderot. Ces différents projets seront brièvement abordés dans la suite.

6.1 EFFET THERMOÉLECTRIQUE EXALTÉ DANS LES COUCHES MOLÉCULAIRES À CONJUGAISON CROISÉE

La thématique de la réponse thermoélectrique des dispositifs de taille nanométrique a trouvé un intérêt renouvelé depuis quelque temps. L'idée fondamentale des études de thermoélectricité dans les conducteurs mésoscopiques est de contrôler les propriétés thermoélectriques, telles que efficacité et puissance, par les effets quantiques, en jouant sur les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique, comme dans le cas des contacts quantiques ponctuels ou des dispositifs à trois terminaux à base de boîtes quantiques [337].

Les propriétés thermoélectriques d'un dispositif tel qu'une jonction moléculaire, sont décrites par le coefficient Seebeck S , défini par $S = -\Delta V/\Delta T$, où ΔV est la différence de potentiel induite par une différence de température appliquée ΔT . D'un point de vu appliqué, une quantité plus pertinente est l'efficacité thermoélectrique, quantifiée par la figure de mérite $Z_T = S^2\sigma T/\kappa$, avec σ la conductivité électrique, κ la conductivité thermique et T la température. Pour qu'un matériau thermoélectrique soit exploitable pour les applications des valeurs de $Z_T \gg 4$ sont typiquement recherchés [338]. Cela représente un critère atteignable avec difficulté car il est complexe d'augmenter σ sans augmenter κ et vice-versa, les deux quantités étant liées par la loi de Wiedemann-Franz. Dans les matériaux semi-conducteurs plus étudiés, comme le Bi_2Te_3 et le Sb_2Te_3 , S et σ varient de manière opposée en fonction de la concentration de dopants, et donc l'optimisation du produit $S^2\sigma$ est nécessaire [339].

Récemment le confinement quantique de la charge électronique a permis l'obtention d'efficacités thermoélectriques de l'ordre de ~ 2 par exemple dans des couches semiconductrices de la famille III-V contenant une dispersion aléatoire de boîtes quantiques [340], ou dans des réseaux de nanofils semiconducteurs (Si) pour lesquels une conductibilité thermique réduite a été obtenue [341]. Aussi les polymères conjugués ont montré un fort potentiel en tant que matériaux thermoélectriques, une fois dopés ils peuvent présenter une conductivité électrique accrue et une conductivité thermique affaiblie, un exemple est le poly(3,4-ethylenedioxythiophene-tosylate) pour lequel une efficacité de 0.4 a été mesurée si dopé p [342, 343].

Pour une jonction moléculaire, ou plus généralement pour les systèmes mésoscopiques cohérents, l'expression du coefficient thermoélectrique est:

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{T}(E)(E - E_F) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE} \quad (6.1)$$

qui à basse température peut s'écrire $S \sim \frac{(\pi k_B)^2 T}{3e} \frac{d \ln(\mathcal{T}(E))}{dE} \big|_{E_F}$ [344].

De manière plus générale, il est prévu que les systèmes présentant une densité d'états discrète, tels quels les molécules, peuvent avoir une forte efficacité [270]. Cela a fortement stimulé l'étude des propriétés thermoélectriques des molécules uniques comme des monocouches moléculaires auto-assemblés. À titre d'exemple les propriétés de la molécule de fullerène isolée [345] ou en dimère [346] ont été sondées par STM, démontrant un coefficient thermoélectrique de l'ordre de $S \sim 20 \mu\text{V/K}$ et récemment il a été démontré aussi la capacité de contrôler par "gating" électrostatique les propriétés thermoélectriques d'une molécule de fullerène [347].

Expérimentalement, les mesures de thermoélectricité au niveau moléculaire sont exploitées comme mesures alternatives à celle de transport électrique pour caractériser la nature des porteurs de charge dans la molécule et la nature des orbitales moléculaires dominant le trans-

port [348–352]. De telles mesures sont typiquement réalisées par STM ou avec la technique des jonctions à cassure. La difficulté majeure consiste à arriver à réaliser une différence de température ΔT sur des distances très faibles ($\sim 1 - 10$ nm).

Dans ce contexte, il a été montré théoriquement que les molécules à conjugaison croisée présentant un effet d’interférences quantiques devraient montrer une puissance thermoélectrique accrue, de l’ordre de $156 \mu\text{V/K}$ dans le cas de la molécule unique [333, 353] et même plus importante pour des chaînes moléculaires [334]. La valeur prédite est bien plus importante par rapport à ce qui est typiquement mesuré pour les matériaux organiques ($\sim 1 - 10 \mu\text{V/K}$). En effet la relation 6.1 met bien en évidence que toute antirésonance ou résonance dans la fonction de transmission proche du niveau de Fermi induit une exaltation du coefficient Seebeck. La Fig. 6.1 montre le calcul du coefficient Seebeck à partir de l’éq. 6.1 à différentes températures en considérant la fonction de transmission $\mathcal{T}(E)$ d’une molécule d’AQ calculée suivant l’approche NEGF dans l’approximation d’interaction entre premiers voisins. La fonction $S(V)$ atteint une valeur maximale indépendamment de la température, $S_{\max} = 156 \mu\text{V/K}$.

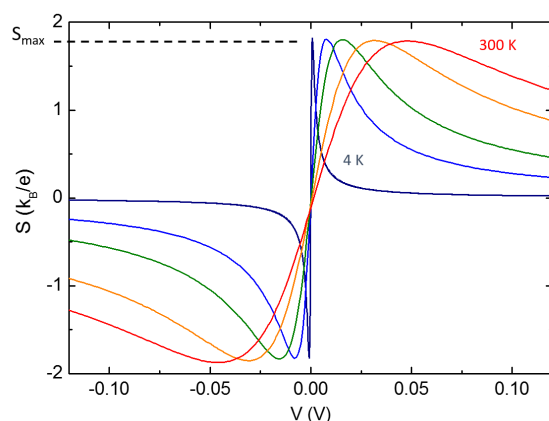


Figure 6.1: Coefficient Seebeck en fonction de la différence de potentiel appliquée aux bornes d’une jonction à base d’une seule molécule de AQ à 300 K, 200 K, 100 K, 50 K et 4 K calculé à partir de l’équation éq. 6.1.

L’exaltation du coefficient Seebeck en présence d’un phénomène d’interférences n’a pas encore été vérifiée expérimentalement. Tirer parti des effets quantiques à l’échelle moléculaire pourrait donc représenter une nouvelle approche pour améliorer la conversion d’énergie mais en même temps une mesure d’effet thermoélectrique exalté dans les jonctions moléculaires à base d’AQ pourrait représenter une ultérieure confirmation de l’occurrence du phénomène d’interférences. Actuellement je suis focalisée sur un projet qui vise à mesurer l’effet thermoélectrique dans une couche moléculaire d’AQ englobée dans un dispositif à l’état solide. Pour faire cela nous avons développé une nouvelle ingénierie des jonctions moléculaires permettant de sonder à la fois les propriétés électriques et thermiques de la couche. Un schéma du principe de la mesure est représenté en Fig. 6.2 (a) et est fruit d’une collaboration entamé sur le sujet avec C. Goupil.

Tout en restant dans une configuration de jonction planaire, l’idée de base est de remplacer la contre-électrode d’Au par une électrode ayant à la fois la fonctionnalité de thermomètre et d’élément chauffant. Le principe de la mesure consiste à maintenir l’électrode de base à la température de l’environnement (4 K), alors que l’électrode supérieure est chauffée par un courant DC ou AC. Simultanément une mesure de résistance de l’électrode supérieure permet de connaître sa température si préalablement calibrée. Afin de bien découpler les contributions électriques des contributions thermiques, le plus convenant est de réaliser un chauffage par un courant sinusoïdale $I_{AC}(\omega)$ à la fréquence ω . La puissance de chauffage étant proportionnelle

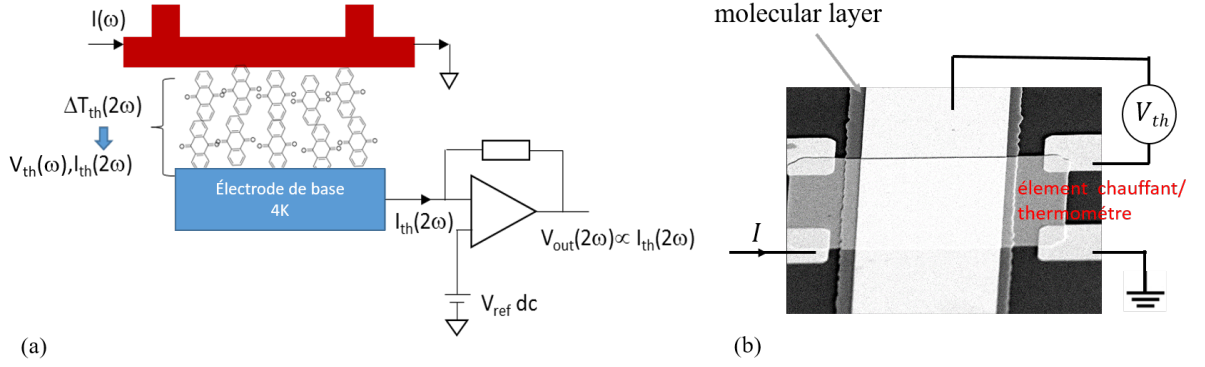


Figure 6.2: (a) Dessin de principe d'un dispositif à l'état solide pour la mesure du signal thermoélectrique d'une couche moléculaire. La couche est englobée entre deux électrodes de différentes propriétés thermique, l'électrode du haut a la double fonction d'élément chauffant et de thermomètre. (b) Image MEB d'une première réalisation expérimentale.

à $I_{AC}^2(\omega)$, ce courant va produire un gradient de température aux bornes de la jonction à une fréquence 2ω . Nous pouvons ainsi mesurer la tension thermoélectrique développée à une fréquence double de celle du signal d'excitation. De plus, dans le cas d'une mesure du courant thermoélectrique, l'utilisation d'un amplificateur bas bruit haute impédance nous permet de piloter le point de polarisation DC de la jonction et venir sonder la dépendance en énergie du coefficient Seebeck, qui idéalement doit suivre l'allure présentée en Fig. 6.1.

Afin d'atteindre un réchauffement local efficace nous avons mis au point un élément chauffant à base de l'alliage $Au_{1-x}Ge_x$ [354–356], au cours du travail de thèse de C. Bessis. Cet alliage est connu pour avoir une réponse de la conductivité électrique en fonction de la température fortement dépendante de la concentration d'Au dans le Ge, avec une transition métal-isolant aux alentours d'un pourcentage de $x = 18\%$. Avec un choix de $x \simeq 15$, une couche de AuGe d'épaisseur de 100 nm et de dimensions planaires de $40 \times 60 \mu m^2$, a les caractéristiques recherchées pour permettre à la fois une mesure de température avec une précision de 0.01 K et un réchauffement local de 1 – 2 K avec un courant de l'ordre de $20 \mu A$. L'élaboration de cette élément chauffant nécessite un dépôt alterné de couches de Au et Ge nanométrique jusqu'à l'épaisseur désirée, avec un long recuit (24h) qui favorise l'interdiffusion atomique et la formation de l'alliage [355]. La Fig. 6.2 (b) montre une première réalisation de dispositif pour la mesure du coefficient Seebeck d'une fine couche de molécules. L'élément chauffant est relié à quatre contacts électriques et repose sur une couche d'Au couverte d'un film moléculaire, ici représentée en claire. La capacité d'un tel dispositif de développer une différence de température verticale sur des épaisseurs nanométriques est un élément crucial à considérer et a été explorée par des simulations par éléments finis via le logiciel COMSOL (module Jaule heating et Conductive media). La Fig. 6.3 (a) montre une section du dispositif où le film d'AuGe chevauche un film d'Au couvert d'une fine couche moléculaire (~ 10 nm) et est connecté aux extrémités à deux électrodes en Au. Un courant électrique de l'ordre de la dizaine de μA est simulé à travers l'élément chauffant. La température du substrat en contact thermique avec le doigt froid du cryostat est considérée fixe (4 K). La simulation a été effectuée en considérant des paramètres électriques et thermiques extraits de la littérature [347] et se base sur la résolution de la loi de Fourier pour le transport de la chaleur dans les milieux isotropes $\nabla \mathbf{T} = -\mathbf{q}/\kappa$, avec

q le flux de chaleur, lié à la puissance dissipée par effet Joule dans la couche de AuGe. Un gradient de température, mis en évidence par l'échelle couleurs, de l'ordre de $\sim 0.4 - 0.5$ K se développe dans le dispositif selon la direction verticale indiquée par la ligne noire en tirés, cela est aussi évident dans le profil de température tracé suivant cette direction en Fig. 6.3 (b). Des larges variations de température peuvent être obtenues pour des flux de chaleur importants ou des faibles conductivités thermiques. Le petit gradient de température qu'on prévoit est lié au faible flux de chaleur dans la région de la couche moléculaire. L'importante conductivité thermique des contacts en Au et le couplage thermique avec le substrat causent une rapide thermalisation sur les zones de l'élément chauffant reposantes sur le substrat.

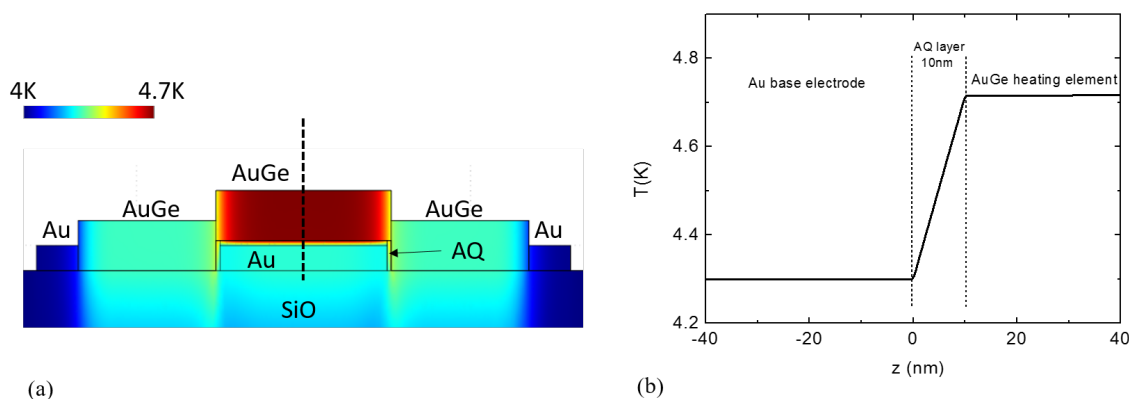


Figure 6.3: Résultat des simulations par éléments finis: (a) section du dispositif montrant le développement d'un gradient de température de l'ordre de $\sim 0.4 - 0.5$ K (selon la ligne noire en tirés), (b) profil de température tracé suivant cette direction

Cette simulation nous montre aussi que la manière plus correcte pour mesurer la tension thermoélectrique de la fine couche d'AQ serait d'avoir une reprise de contact sur l'AuGe découplé du substrat, qui pour l'instant ne correspond pas à la configuration du dispositif que nous réalisons, montré en Fig. 6.2 (b). Dans la géométrie actuelle les contributions parasites liées aux contacts doivent être prise en considération. Nous avons calculé que dans la configuration en Fig. 6.2 (b) nous n'avons pas une information directe des propriétés thermoélectriques de la couche moléculaire, la mesure thermoélectrique combine les propriétés de la couche d'AQ et de l'élément chauffant en AuGe.

Un travail d'ingénierie du dispositif est en cours pour définir la configuration plus appropriée à la mesure du pouvoir thermoélectrique de la couche d'AQ. De plus il est possible de profiter des compétences de l'équipe STM au sein de mon laboratoire pour envisager le même type d'expérience avec une approche de type sonde locale, adaptée à contacter un petit nombre de molécules.

6.2 TRANSISTORS ET INTERRUPTEURS MOLÉCULAIRES À EFFET D'INTERFÉRENCES QUANTIQUES

L'effet d'interférences quantiques moléculaires dépend de la configuration énergétique des orbitales moléculaires participants au transport électronique. Pouvoir changer de manière con-

trôlée la configuration énergétique des orbitales moléculaires de la couche par l'application d'un champ électrique laisse imaginer que de tels systèmes se prêtent particulièrement bien à une fonction de type transistor, idée donnée en premier par Cardamone et coauteurs en [260]. Dans leur travail, ils considèrent une molécule de benzène contactée entre deux électrodes, source et drain, en configuration *méta* avec un couplage fort et contactée à une troisième électrode de manière plus faible, cette troisième électrode jouant le rôle d'une grille locale (Fig. 6.4 (a)). Le calcul de la transmission en fonction de la tension de grille montre la possibilité de moduler le nœud de transmission caractéristique des interférences à l'énergie de Fermi sur plusieurs ordres de grandeur (Fig. 6.4 (b)).

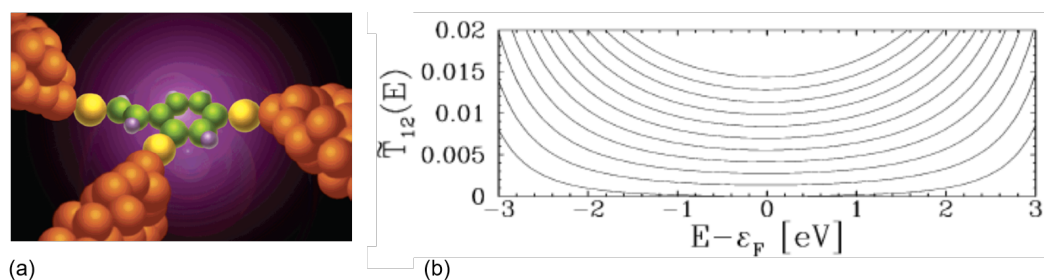


Figure 6.4: (a) Molécule de benzène contactée en configuration *méta* entre deux électrodes, source et drain, et à une troisième électrode jouant le rôle d'une grille locale. (b) Modulation de la transmission électronique en variant la tension de grille. Extrait de [260].

L'ajout d'une grille aux jonctions moléculaires est courant pour les dispositifs à molécule unique, et permet d'étudier les régimes de transport de blocage de Coulomb ou Kondo [15–19], la molécule se comportant alors comme une boîte quantique. Aucun résultat expérimental de modulation des interférences quantiques moléculaires par un champ électrostatique n'est présent en littérature à ma connaissance. Il faut bien noter que le même effet peut être obtenu par l'addition de substituants chimiques, comme proposé dans [272, 357]. Un changement de la structure chimique par l'ajout de groupes donneurs ou accepteurs à l'unité à conjugaison croisée peut induire un changement de la densité électronique du système et par conséquent un décalage en énergie du minimum de transmission.

Je me propose donc de sonder cet aspect dans les jonctions moléculaires planaires en intégrant une électrode de grille à proximité de la couche moléculaire d'AQ. Pour obtenir un couplage efficace il sera nécessaire de concevoir une géométrie différente de la jonction. Deux possibilités sont illustrées en Fig. 6.5 et Fig. 6.6. Dans le premier cas, l'idée est de réaliser une jonction dans le plan du substrat, posée sur une électrode locale en Al/AlO_x , jouant le rôle d'une grille locale. Ensuite deux électrodes métalliques, espacées d'une dizaine de nanomètres et constituant la source et le drain du transistor, pourront être réalisées par lithographie électronique et évaporation sous angle. La réalisation du greffage par électrochimie entre ces deux électrodes permettra de les connecter par une fine couche de chaînes moléculaires.

Dans le deuxième cas, illustré en Fig. 6.6, je propose de rester dans une configuration de jonction verticale avec l'insertion d'une grille locale métallique entourant la couche moléculaire greffée au niveau de la jonction. Afin d'optimiser le couplage entre la grille et la couche moléculaire dans la jonction, la grille peut être conçue avec une géométrie annulaire entourant le film moléculaire dans la jonction et déconnectée électriquement des électrodes métalliques par une matrice isolante. La Fig. 6.6 (a) montre une vue du haut et la Fig. 6.6 (b) une vue en section

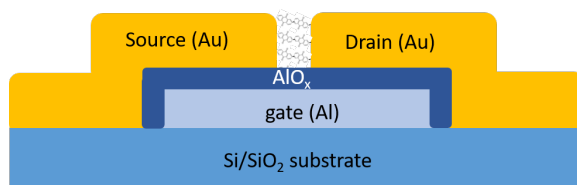


Figure 6.5: *Jonction à base d'une fine couche d'AQ réalisée dans le plan, sur une électrode locale en Al/AlO_x ayant le rôle d'une grille locale.*

du dispositif, illustrant le positionnement de la grille dans la jonction verticale.

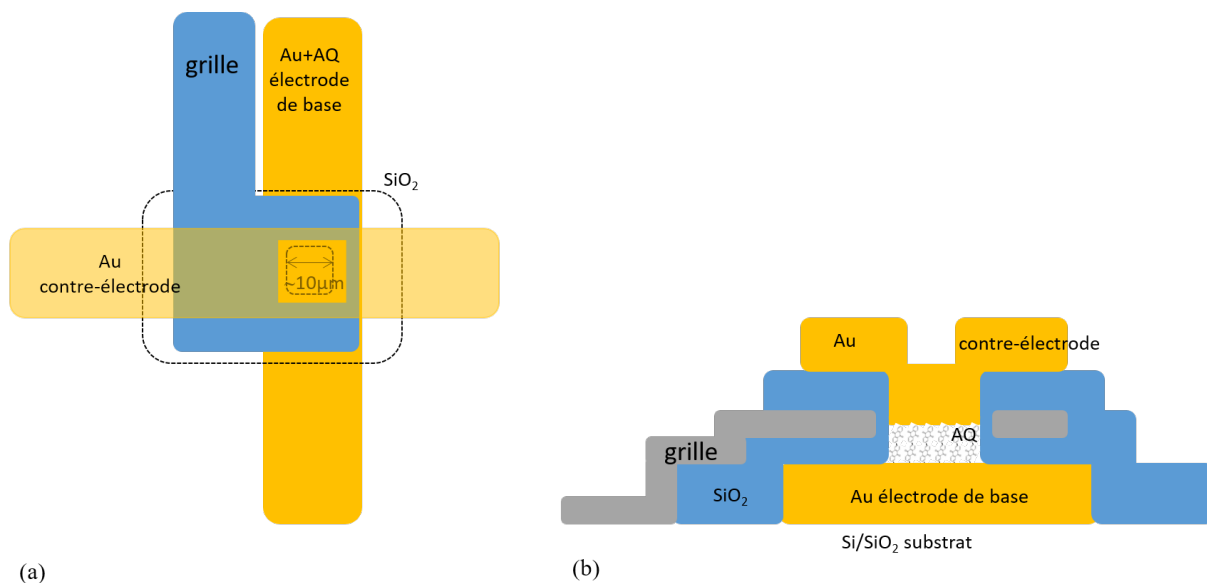


Figure 6.6: *Jonction à base d'une fine couche d'AQ vue du haut (a) et en section (b) englobant une grille annulaire. La grille entoure le film moléculaire dans la jonction et est déconnectée électriquement des électrodes métalliques par une matrice isolante.*

Le "switching" entre l'occurrence d'un effet d'interférences quantiques moléculaires et sa disparition peut être proposé comme principe pour des interrupteurs pilotés soit électrochimiquement [270,357,358] soit par la lumière [359–361].

La transformation de conformation d'une structure linéairement conjuguée à une structure à conjugaison croisée est le principe sur lequel se basent de tels interrupteurs. Il sera possible aussi de tester l'effet d'éclairement par de la lumière blanche de dispositifs tels que représentés en Fig. 6.5, où non seulement l'adressage de la couche moléculaire par un faisceau lumineux devrait être plus facile à obtenir, mais aussi la présence d'une grille locale permettrait la variation de plusieurs paramètres externes à la fois.

6.3 INTERFÉRENCES QUANTIQUES MOLÉCULAIRES POUR LA SPIN-TRONIQUE

La spintronique moléculaire combine le champ de l'électronique moléculaire et du transport de spin. Les aimants moléculaires, qui sont généralement des complexes organométalliques dans

lesquels le spin net est apporté par un atome métallique, ont été largement proposés pour la réalisation de vannes de spin ou transistors [362–364].

L'utilisation de molécules organiques pour l'électronique de spin suscite un grand intérêt à cause de leur faible couplage spin-orbite, impliquant des temps de cohérence de spin importants et par conséquent une longueur de cohérence de spin accrue. Le phénomène d'interférences quantiques moléculaires a été récemment proposé pour l'implémentation de filtres de spin. Pour avoir un filtre de spin efficace il est nécessaire d'avoir une transmission électronique très différente pour les deux espèces de spin, sur une large gamme d'énergies autour de l'énergie de Fermi. Théoriquement il a été démontré que dans le cas des radicaux organiques il est possible d'aboutir à des fonctions de transmission présentant des résonances et des antirésonances dans les courbes de transmission qui dépendent du spin, de la connexion *meta/para* et de la nature de substituants [365]. Toujours théoriquement il a été démontré que les réseaux de porphyrines à base de chrome forment un système π conjugué étendu où des effets d'interférences peuvent se produire [366]. Ce système est caractérisé par une faible bande interdite de 0.3 eV uniquement pour les porteurs de spin majoritaires. Les électrons qui traversent le réseau en suivant des chemins multiples peuvent produire des effets d'interférences destructives pour les deux espèces de spin. La différente largeur de bande interdite couplée à l'état magnétique de l'ion métallique dans la structure engendre l'apparition des résonances de transmission électronique à des valeurs d'énergies différentes selon la nature du spin des porteurs de charge. En appliquant une différence de potentiel, il est alors possible d'exploiter ces résonances pour réaliser un effet de filtre de spin. De plus l'état magnétique des ions métalliques peut être changé par photo-activation. Cela ouvre des perspectives vers la réalisation des filtres de spin activés par la lumière. Plus récemment, Ratner et co-auteurs ont étudié les propriétés de transport de spin dans une chaîne de polyacétilène à laquelle des groupes donneur et accepteur sont ajoutés engendrant un phénomène d'interférences destructives [336]. La chaîne moléculaire est connectée à deux électrodes réalisées en "nanoribbons" de graphène en zigzag (ZGNR). Le ZGNR possède une polarisation de spin générant un décalage entre les densités d'état de spin "up" et "down". La différente transmission électronique associée aux différentes populations de spin couplée à la suppression de transmission caractéristique des interférences quantiques moléculaires, permettent de réaliser un filtre de spin dont l'efficacité peut être contrôlée par une tension de grille.

Dans ce contexte, la réalisation des jonctions moléculaires à base d'AQ avec des électrodes ferromagnétiques est envisageable. Dans l'équipe une étude des propriétés de greffage et magnétique de couches organiques sur des électrodes en cobalt ou nickel est déjà en cours. Tirant partie de cette expertise qui est en train de se développer, l'analyse du transport électronique résolu en spin, qui doit être approfondie théoriquement, apparaît très prometteuse expérimentalement et représente une direction naturelle vers où j'orienterai mes recherches.

- APPENDIX A -

PUBLICATIONS

Dans cet annexe sont regroupés 5 articles représentatifs d'une partie des travaux décrits dans le manuscrit.

Le premier article est relatif à l'étude des cassures nanométriques réalisées par électromigration par la modélisation du transport électronique via un modèle tunnel ou type contact atomique. Ce travail a été publié dans le cadre de la thèse de A. Mangin dans *Phys. Rev. B*.

Le deuxième article décrit l'investigation de l'effet Kondo à *deux étapes* dans les boîtes quantiques électromigrées à base de nanotubes de carbone monoparoï. Ce travail résume une partie de la thèse de P. Petit et a été publié dans *Phys. Rev. B*.

Le troisième article concerne l'étude du transport électronique dans les jonctions moléculaires à large surface, englobant une couche de bis-thienyl-benzène, greffées par électrochimie. Ce travail signe le début d'une collaboration toujours active avec l'équipe NEC de l'Itodys (Paris-Diderot). Il a été publié dans *J. Am. Chem. Soc.*.

Le quatrième article représente le premier travail que nous avons effectué sur le sujet des interférences quantiques dans les jonctions moléculaires à base d'anthraquinone, donnant évidence à une large suppression de conductance à tension nulle. Ce travail, publié dans *J. Am. Chem. Soc.*, a été développé au cours du stage de V. Rabache et du post-doc de J. Chaste.

En fin, le dernier article porte sur l'analyse de la contribution de l'interaction électron-phonon dans les signatures de transport électronique dans les jonctions moléculaires à base d'anthraquinone, présentant l'effet d'interférences quantiques. Ce travail a été publié dans la revue *Sci. Rep.* et résume une partie de la thèse de C. Bessis.

Reduced work functions in gold electromigrated nanogaps

A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca,* E. Boulat, and P. Lafarge

Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot-Paris 7, CNRS UMR 7162, 75205 Paris Cedex 13, France

(Received 30 July 2009; revised manuscript received 4 November 2009; published 29 December 2009)

We present current voltage measurements of clean electromigrated gold nanogaps at cryogenic temperatures. In all samples, we observe low voltage values (<1 V) for the crossover from direct tunneling to field emission regime. Two different tunneling models well explain the data with work functions values reduced with respect to the bulk ones. The influence of adsorbates on the metal work function in nanogaps is discussed.

DOI: [10.1103/PhysRevB.80.235432](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235432)

PACS number(s): 73.40.Rw, 73.63.Rt

Electromigration in a metal wire subject to a high current density is the process in which atoms of the metal move due to the momentum transfer from the electrons, leading eventually to the breaking of the wire. Controlled electromigration has been successfully applied to nanowires for fabricating nanoscale gaps between metallic electrodes and it is a common method for realizing single molecule transistors.^{1–3} A large number of phenomena have been observed in electromigrated single molecule devices such as Coulomb blockade and Kondo effect,^{4,5} molecular vibrational modes spectroscopy,^{6,7} light-induced effects,⁸ magnetoresistance behavior,⁹ and more recently, quantum magnetic phase transition.¹⁰ These experiments raise the question of the appropriate description of electron transport through the nanogap in the tunneling regime without a molecule. Since criteria for probing the nature of a molecule are signatures in transport properties at specific energies, the knowledge of the behavior of bare nanogaps would clarify the interpretation of experiments on single molecule transistors. Although electrical characterizations have been performed on bare electromigrated nanogaps,^{11,12} detailed measurements of their conduction properties have not been reported. In this work we present a careful analysis of the current voltage characteristics of fresh gold electromigrated nanogaps measured at low temperature over a large voltage range and compare them to theoretical calculations. We describe transport properties in the framework of electron tunneling through a trapezoidal barrier and we show that barrier heights much lower than the work function of gold are necessary to explain the data. Possible origins of this reduction are discussed considering similar results obtained in scanning tunneling microscopy (STM) and mechanically controllable break junctions (MCBJ).

Gold nanowires with a $50\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ constriction are made by electron beam lithography and double angled gold evaporation [see Fig. 1(a)]. The nanowire is located directly on the oxidized Si substrate or on a thin layer of alumina, covering an aluminum gate previously patterned. Controlled electromigration described in Ref. 13 is then performed at room temperature [Fig. 1(c)]. As shown in the inset of Fig. 1(c), during the last step of the electromigration process, the sample conductance evolves abruptly and displays plateaus at fractions of the conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$ due to the formation of few channels contact when atoms are rearranging.^{14,15} Eventually the process is stopped when the conductance reaches $0.1\text{--}0.2\ G_0$. This electromigration procedure has been tested either in air or in vacuum ($P < 10^{-5}$ mbar) giving the same results.

A total of 107 samples has been measured at liquid helium

temperature immediately after the electromigration process. Among them, 60 are discarded in the following analysis since they exhibit signatures of gold clusters trapped inside the gap. The current-voltage (I - V) characteristics of two representative examples of the remaining 47 samples with tunnel resistance $125\text{ M}\Omega$ and $140\text{ G}\Omega$ are shown, respectively, in Figs. 2(a) and 2(b). They display the characteristic features of electronic transport through a potential barrier in metallic tunnel junctions. Assuming an initial potential barrier with a trapezoidal shape [see insets in Fig. 2(c)], at voltage lower than the barrier height direct tunneling occurs giving rise to a linear increase in the current with the voltage. When the applied bias is higher than the barrier height, electrons tunnel through a triangular barrier instead of a trapezoidal one. Since the tunneling probability depends exponentially on the barrier width, the dominant term in the I - V dependence becomes exponential.¹⁶ This is the so-called field-emission or Fowler-Nordheim regime.¹⁷ As shown in Fig. 2(c), the transition from direct tunneling to field emission is clearly evidenced in a plot of $\ln(I/V^2)$ vs $1/V$ by the

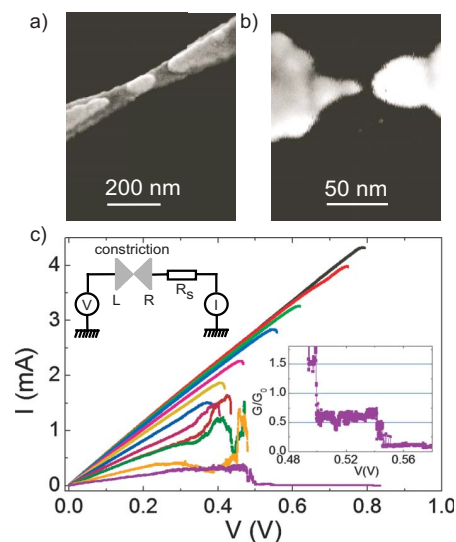


FIG. 1. (Color online) (a) Scanning electron microscope image of the constriction in sample Nano1 before electromigration. (b) Typical SEM image of a nanogap after electromigration and measurements at low temperature. (c) Current-voltage characteristics during the electromigration process. Right inset: conductance plateaus observed during the last ramp. Left inset: schematic representation of the electromigration and measurements setup. The $R_S = 150\ \Omega$ series resistance is due to the wiring.

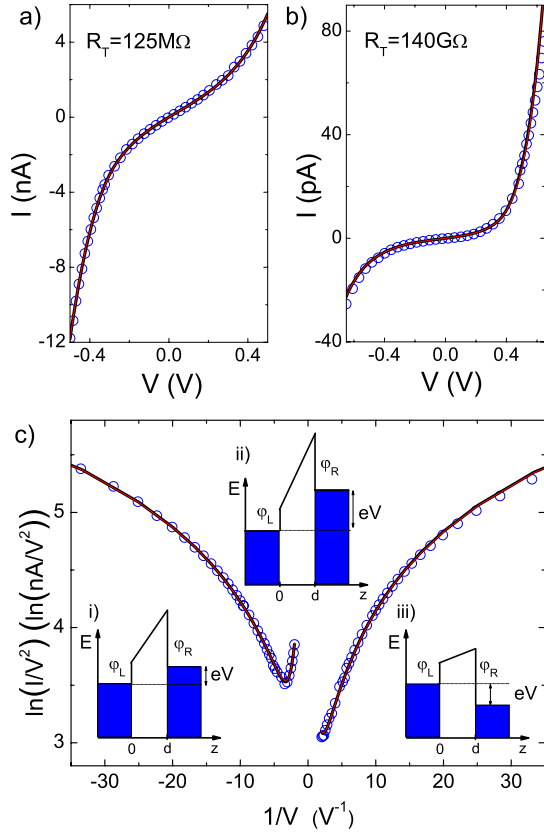


FIG. 2. (Color online) (a) and (b): current-voltage characteristic of sample Nano1 and Nano5 (open blue dots). (c): Data of sample Nano1 in the Fowler-Nordheim representation. The shape of the tunnel barrier used to model transport is represented in three different region (i) $-\varphi_L < V < 0$, (ii) $V < -\varphi_L$, (iii) $0 < V < \varphi_R$. Solid lines: fits to the 1D model (black) and to the planar junction model (red) with $A = 10 \text{ nm}^2$. Curves are not distinguishable. The used fit parameters for the 1D (planar) model are $\varphi_L = 0.29 \text{ eV}$ (0.23 eV), $\varphi_R = 0.95 \text{ eV}$ (1 eV), and $d = 1.18 \text{ nm}$ (1.31 nm) for sample Nano1 and $\varphi_L = 1.24 \text{ eV}$ (1.25 eV), $\varphi_R = 0.35 \text{ eV}$ (0.31 eV), and $d = 1.79 \text{ nm}$ (1.88 nm) for sample Nano5.

presence of a minimum. In a first approximation, the voltage value corresponding to the crossover provides an estimation of the barrier heights of the electrodes.^{18,19} For the data shown in Fig. 2(c), the crossover is not present for the positive voltage range, meaning that the barrier height of the right electrode is higher than the maximum voltage explored (0.5 V). The curves are generally asymmetric indicating different barrier heights on the left and right electrodes and the voltage at minimum varies from sample to sample.

In order to compare I - V characteristics with theoretical calculations, we consider transport in the nanogap as a scattering problem. Within the Landauer-Büttiker formalism,²⁰ the current in the nanogap is expressed as

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_0^{+\infty} dE [f_L(E) - f_R(E)] \times \sum_{i=1}^N T_i(E, V). \quad (1)$$

Here, f_L and f_R are the Fermi distributions of electrons in, respectively, the left and right electrode, N is the number of

conduction channels and $T_i(E, V)$ is the transmission probability through the barrier for an incoming electron in channel i with total energy E when a bias voltage V is applied. To perform the calculations, two geometries were used: one-dimensional (1D) and planar. The observation of conductance steps characteristic of atomic contacts at the end of electromigration suggests that before breaking the constriction is ballistic with a size comparable to the Fermi wavelength λ_F .^{14,15} Assuming the nanogap maintains this geometry, a 1D model is suitable to describe transport in our systems. In the limit of a single transmission channel ($N = 1$), Eq. (1) reads^{20,21}

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_0^{+\infty} [f(E) - f(E - eV)] T(E, V) dE. \quad (2)$$

On the other hand, when the sample is cooled down, the resistance usually increases. This might be due to local surface instabilities and atomic diffusion in the electrodes leading to an increase in the cross section and size of the nanogap. For a planar junction, with a cross section A larger than λ_F^2 , Eq. (1) can be rewritten using a free electron model as

$$I(V) = \frac{4\pi m A e}{h^3} \int_0^{+\infty} dE [f(E) - f(E - eV)] \int_0^E T(E_z, V) dE_z, \quad (3)$$

where m is the electron mass, $E = E_z + E_\perp$ is the total energy of electrons, which is split in a perpendicular component $E_\perp$ and a component E_z , longitudinal to the tunneling direction. The transmission probability $T(E_z, V) = T(E - E_\perp, V)$ does only depend on E_z by virtue of the invariance of the problem with respect to translation in the plane of the junction. This form of the tunneling current is the widely used Simmons model.^{16,22}

The current in both models mainly depends on the electron transmission probability across the barrier $T(E, V)$. In the Wentzel Kramers Brillouin (WKB) approximation, this probability is given by

$$T(E, V) = \exp \left\{ - \int_{s_1}^{s_2} \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m[\varphi(z, V) - E]} dz \right\}, \quad (4)$$

where $\varphi(z, V)$ is the potential profile along the tunnel barrier, and s_1 and s_2 are the turning points coordinates, solutions of the equation $\varphi(z, V) - E = 0$.

In our calculations, we use a tilted trapezoidal barrier model. The three parameters are the work functions of the left electrode φ_L , the right electrode φ_R , and the barrier width d . The potential profile at applied voltage V is then $\varphi(z, V) = \varphi_L + (\varphi_R - \varphi_L - eV)z/d$. This is the minimal model describing the main quantitative features observed in the current voltage dependence, namely, the asymmetry of the curves and the crossover from direct tunneling to field-emission regime. Nevertheless, this description of the nanogap is oversimplified since we do not take into account the image potential which would reduce the height and thickness of the potential barrier and round its shape.

The fit to the experimental data through Eqs. (2) and (3) are shown in Fig. 2 as solid black (red) lines for the

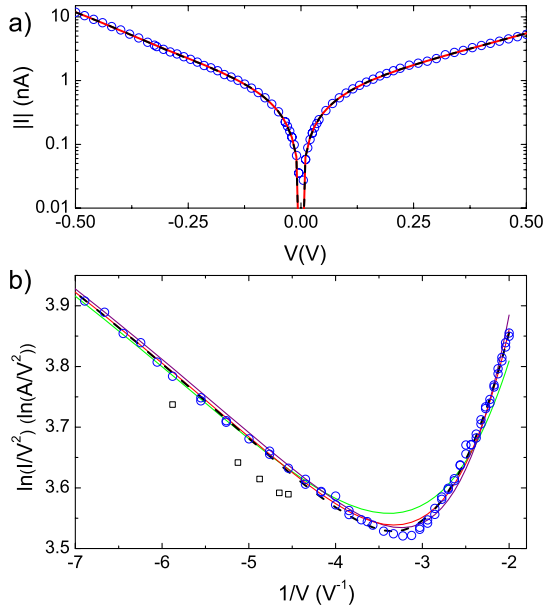


FIG. 3. (Color online) (a) Current-voltage characteristic of sample Nano1 (open blue dots) on a logarithmic scale compared to the fits based on the 1D model (black dashed line) and the planar junction model (red line). (b) Expanded view of the data (open dots and squares) of sample Nano1 near the minimum of the Fowler-Nordheim representation. Black dashed line: fit to the 1D model using the following parameters $\varphi_L=0.29$ eV, $\varphi_R=0.95$ eV, and $d=1.18$ nm. Solid colored lines: fit to the planar junction model when varying the area A of the nanogap cross section (from top to bottom at the minimum, green $A=1$ nm², red $A=10$ nm², and purple $A=100$ nm²). The best fit is obtained for $A=10$ nm², $\varphi_L=0.23$ eV, $\varphi_R=1.00$ eV, and $d=1.31$ nm.

1D (planar) model. We used a steepest descent method to minimize the average squared difference value χ^2 to the experimental data. In order to compare the two models on different samples, data are equally weighted in the whole voltage range by normalizing contributions to the χ^2 by the experimental uncertainty. Note that the fitting procedure has been tested also on data in the Fowler-Nordheim representation giving the same results. In Figs. 2 and 3(a), the 1D and the planar fits are not distinguishable, both are in very good agreement with experimental data over three orders of magnitude. For sample Nano1 [Fig. 2(a)], the extracted values for the 1D (planar junction) model are $\varphi_L=0.29$ eV(0.23 eV), $\varphi_R=0.95$ eV(1 eV) and $d=1.18$ nm(1.31 nm), while for sample Nano5 [Fig. 2(b)], we find for the 1D (planar junction) model $\varphi_L=1.24$ eV(1.25 eV), $\varphi_R=0.35$ eV(0.31 eV) and $d=1.79$ nm(1.88 nm). When fitting with the planar model, the cross section parameter is set to $A=10$ nm² for both samples. The parameter A is a prefactor to the exponential current dependence of Eq. (3), therefore, it has only a weak influence on the shape of the I - V curve. Some criteria on plausible area can be set: for a planar model to hold, the nanogap cross section must be larger than λ_F^2 . For gold, λ_F is smaller than one nanometer, as a consequence, we assume, as a lower bound $A_{\min}=0.1$ nm². At the same time, one can

put an upper bound on A based on inspection of scanning electron microscope (SEM) images [see Fig. 1(b)] taken after warming up allowing an estimation of the maximum nanogap area $A_{\max}$. The cross section A should be smaller than $A_{\max}$. Typical values of $A_{\max}$ range from 100 nm² to 1000 nm².

For a closer comparison of the two models, we focus in Fig. 3(b) on the data of sample Nano1 in the region of the minimum in the Fowler-Nordheim plot. This region is the most sensitive part of the I - V curve to the shape of the tunnel barrier. First, note the existence of some points, represented as open black squares, which belong to a different metastable configuration of the nanogap and are not considered in the fitting procedure. Many samples show such multiple unstable configurations. In Fig. 3(b), the black dashed line is the best fit obtained with the 1D model. For the planar model, we used three different values of the cross section $A(1, 10, 100$ nm²) between $A_{\min}$ and $A_{\max}$. For each value of A , the best fit is plotted as a solid colored line. Even if the parameter A has only a weak influence on the shape of the I - V curve, the Fowler-Nordheim plot displays variations in the curves related to different A values. The fits for the planar junction with $A=10$ nm² (red curve) and the 1D model superpose perfectly at low and high voltage, they slightly differ in the minimum region where the 1D model provides lower values. The highest discrepancies appear clearly in the minimum region as well as at high voltages for $A=1$ nm² (green line). For $A=100$ nm² (purple line), discrepancies are less visible but still exist close to the minimum and at very high voltages.

We have carried out a similar detailed analysis between the two models on six different samples with resistances ranging from 125 M Ω to 185 G Ω . Results are summarized in Table I. Based on the above discussion on sample Nano1, we use $A=10$ nm² when fitting with the planar model. This choice is supported by the fact that for each sample, the two models give similar χ^2 values. The extracted barrier heights vary by less than 0.1 eV except for sample Nano3 and the barrier width varies by less than 0.2 nm between the two models. Even if our analysis cannot infer the exact nanogap size, these findings indicate that we determine the effective barrier width and heights with a maximum relative uncertainty of, respectively, 10% and 20%. Note that an increase in the tunnel resistance R_T is not correlated with an increase in the barrier width. Furthermore, the fact that the two models give consistent results in describing the data is understandable by considering that the dominant term both in Eqs. (2) and (3) is the transmission probability $T(E, V)$ of electron crossing the tunnel barrier. This term does not depend on the nanogap cross section A and it has the same exponential expression in both models as shown in Eq. (4).

The fits performed on samples Nano1 to Nano6 result in typical effective barrier heights smaller than 2 eV. The average value obtained after fitting the I - V curves of 47 nanogaps is 0.7 eV. These values are significantly smaller than the work function of bulk gold metal ~ 5 eV. Image forces, not taken into account in our calculation, are known to reduce the barrier height and width. The barrier reduction obtained with the usual expression of the image potential does not exceed 2 eV for a 1 nm thick tunnel junction,²³ this is not sufficient to explain the large reduction observed. Besides,

TABLE I. Fit parameters for the samples used in this work. The tunnel resistance is measured at 4.2 K. For the 1D model, the three fit parameters are the barrier heights of the electrodes (φ_L and φ_R) in eV and the barrier width d in nm. For the planar model the nanogap cross section is set to $A=10 \text{ nm}^2$.

Sample	R_T (G Ω)	Model	φ_L (eV)	φ_R (eV)	d (nm)
Nano1	0.125	1D	0.29	0.95	1.18
		planar	0.23	1.00	1.31
Nano2	0.3	1D	1.06	0.79	1.01
		planar	1.07	0.78	1.15
Nano3	2	1D	3.71	0.51	0.84
		planar	3.97	0.40	0.95
Nano4	3	1D	0.29	0.41	2.04
		planar	0.27	0.39	2.14
Nano5	140	1D	1.24	0.35	1.79
		planar	1.25	0.31	1.88
Nano6	185	1D	1.56	0.36	1.67
		planar	1.62	0.29	1.77

we found that the planar model fit is poorer when image forces are included. This suggests that, although image forces certainly have an influence on the tunnel barrier, proper calculations of the potential profile in nanogaps should use an *ab initio* approach taking into account the geometry of the electrodes.

A more appropriate explanation for reduced work functions could be the presence of adsorbates on the electrodes of the nanogap. A 10^{-5} mbar pressure during the electromigration procedure is not low enough to ensure the absence of carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen based compounds in the sample environment.²⁴ A long standing issue in literature is the influence of adsorbates on transport properties of nanometric size contacts measured in MCBJ, STM experiments and nanowire based STM-like devices. It is commonly accepted that the signature of adsorbates is a nonlinear I – V behavior at low voltage, which could be interpreted as a lowering of the tunnel barrier height due to reduced work functions. For example, in STM-like experiments in air, atomic size contacts with $G \ll G_0$ have non linear I – V curves in a similar voltage range as in our measurements.²⁵ Besides, tunneling like I – V characteristics have also been observed in MCBJ in UHV when molecules are previously linked to the electrodes.^{26,27} In this particular case, the nonlinear I – V characteristics can be explained by a structure where the molecule does not directly connect the two electrodes but rather acts as an extension of the electrodes with electrons still tunneling through the vacuum. This picture supports the idea that a thin layer of organic molecules always contaminate the sample surface inhibiting the formation of a true metal-vacuum-metal junction.²⁸ Yet, no work functions were inferred from the data mentioned above. A quantitative esti-

mation of gold work functions has been reported mainly in STM experiments. A reduction comparable to our findings has been measured in pure water,²⁹ electrolyte solutions,³⁰ as well as in air.³¹ In these experiments, reported work functions are between 0.1 and 2 eV, lower than the bulk value of 5 eV found in ultraclean transport experiments.^{32,33} All these observations tend to prove that the reduced work functions arise from the contamination of the metallic surface. From a theoretical point of view, molecular dynamics simulations are not able to completely account for the work function reduction observed in literature as well as in our work. Different theoretical works have studied the influence of water^{34,35} and the effect of monolayers of different molecules.³⁶ The lower effective barrier height calculated in the jellium model for a thin layer of water (0.96 nm) between two metallic planes is 2 eV.³⁴ Recently, it has been demonstrated that the adsorption of impurities on metal surfaces (Cu) can induce a significant reduction in the work function independently of their electroaffinity as a result of polarization and Pauli exclusion effect.³⁷

Another effect known to produce a reduction in work functions is the presence of defects on the surfaces leading to the definition of a local non homogeneous work function.³⁸ In ultraclean conditions, a 0.1 eV work function has been found at the position of missing rows in the gold surface reconstruction.³⁹ In our experiments, the crystal structure of the electrodes is not regular and a similar effect could take place. A full theoretical interpretation of our results is still lacking.

Our work shows that the experimental issue of work functions lowering in various realization of nano tunnel junction is also relevant for nanogaps formed by electromigration. We

draw attention to the importance of characterizing transport properties of bare electromigrated nanogaps since most of single molecule experiments are performed with electromigrated samples in similar working conditions as ours. A correct interpretation of transport properties in the presence of a molecule needs to wash out all spurious effect related to the structure itself.

In conclusion, we have shown that gold nanogaps fabricated by electromigration exhibit current-voltage characteristics consistent with tunneling through a trapezoidal potential barrier with low work functions. Our results show that a 1D as well as a planar junction model can describe the whole current voltage characteristic for samples with very different tunnel resistances. The consistency of the two models suggests that the nanogap structure is at the crossover between

planar and one dimensional geometry with a 10 nm² cross section. The observed reduction in the effective potential barrier and the asymmetry of the current-voltage characteristics demonstrate the importance of the crystal structure of the electrodes and impurity adsorption in transport experiments based on metallic nanogaps. Our results suggest that further theoretical work is needed to explain the work function reduction in atomic size tunnel junction.

This work is supported by Grant No. ANR-05-JCJC-0149-01 and by the C'Nano Ile de France SPINMOL contract. We gratefully acknowledge helpful discussions with D. Esteve, the Quatron group, W. Wernsdorfer, F. Balestro, M. Aprili, and M.F. Goffman, and we thank C. Ciuti for critical reading of the manuscript.

*maria-luisa.della-rocca@univ-paris-diderot.fr

- ¹H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 301 (1999).
- ²D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T.-H. Park, M. J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 043109 (2005).
- ³K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133109 (2007).
- ⁴J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Nature (London)* **417**, 722 (2002).
- ⁵E. A. Osorio, T. Bjornholm, J.-M. Lehn, M. Ruben, and H. S. J. van der Zant, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 374121 (2008).
- ⁶H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, *Nature (London)* **407**, 57 (2000).
- ⁷E. A. Osorio, K. O'Neill, N. Stühr-Hansen, O. F. Nielsen, T. Bjornholm, and H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.* **19**, 281 (2007).
- ⁸D. R. Ward, N. J. Halas, J. W. Ciszek, J. M. Tour, Y. Wu, P. Nordlander, and D. Natelson, *Nano Lett.* **8**, 919 (2008).
- ⁹A. N. Pasupathy, R. C. Bialczak, J. Martinek, J. E. Grose, L. A. K. Donev, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Science* **306**, 86 (2004).
- ¹⁰N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, *Nature (London)* **453**, 633 (2008).
- ¹¹M. F. Lambert, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, and P. Hesto, *Nanotechnology* **14**, 772 (2003).
- ¹²F. Prins, T. Hayashi, B. J. A. de Vos van Steenwijk, B. Gao, E. A. Osorio, K. Muraki, and H. S. J. van der Zant, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 123108 (2009).
- ¹³A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge, *J. Appl. Phys.* **105**, 014313 (2009).
- ¹⁴J. M. Krasns, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh, *Nature (London)* **375**, 767 (1995).
- ¹⁵U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1362 (1996).
- ¹⁶J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- ¹⁷R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*

119, 173 (1928).

- ¹⁸J. M. Beebe, B. S. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026801 (2006).
- ¹⁹P.-W. Chiu and S. Roth, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 042107 (2008).
- ²⁰Y. M. Blanter and M. Büttiker, *Phys. Rep.* **336**, 1 (2000).
- ²¹J. J. W. M. Rosink, M. A. Blauw, L. J. Geerligs, E. van der Drift, and S. Radelaar, *Phys. Rev. B* **62**, 10459 (2000).
- ²²R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1177 (1962).
- ²³M. C. Payne and J. C. Inkson, *Surf. Sci.* **159**, 485 (1985).
- ²⁴P. S. Anufriev, D. Boltakov, and C. Ryabinkov, *Tech. Phys.* **51**, 100 (2006).
- ²⁵J. Abellán, R. Chicón, and A. Arenas, *Surf. Sci.* **418**, 493 (1998).
- ²⁶C. A. Martin, D. Ding, H. S. J. van der Zant, and J. M. van Ruitenbeek, *New J. Phys.* **10**, 065008 (2008).
- ²⁷E. Lörtscher, H. B. Weber, and H. Riel, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176807 (2007).
- ²⁸K. Hansen, S. K. Nielsen, M. Brandbyge, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 708 (2000).
- ²⁹M. Hugelmann and W. Schindler, *Surf. Sci.* **541**, L643 (2003).
- ³⁰D. H. Woo, E. M. Choi, Y. H. Yoon, K. J. Kim, I. C. Jeon, and H. Kang, *Surf. Sci.* **601**, 1554 (2007).
- ³¹S. C. Meepagala and F. Real, *Phys. Rev. B* **49**, 10761 (1994).
- ³²O. Yu. Kolesnychenko, O. I. Shklyarevskii, and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2242 (1999).
- ³³L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sørensen, K. W. Jacobsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1485 (1996).
- ³⁴W. Schmickler, *Surf. Sci.* **335**, 416 (1995).
- ³⁵I. Benjamin, D. Evans, and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **106**, 6647 (1997).
- ³⁶V. De Renzi, *Surf. Sci.* **603**, 1518 (2009).
- ³⁷P. S. Bagus, D. Käfer, G. Witte, and C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126101 (2008).
- ³⁸N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **37**, 10395 (1988).
- ³⁹R. Schuster, J. V. Barth, J. Winterlin, R. J. Behm, and G. Ertl, *Ultramicroscopy* **42-44**, 533 (1992).

Universality of the two-stage Kondo effect in carbon nanotube quantum dots

P. Petit,¹ C. Feuillet-Palma,² M. L. Della Rocca,¹ and P. Lafarge^{1,*}

¹*Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot–Paris 7, Sorbonne Paris Cité, CNRS, UMR 7162, 75205 Paris Cedex 13, France*

²*LPEM, UMR 8213 CNRS-ESPCI, ParisTech-UPMC, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

(Received 9 July 2013; revised manuscript received 11 March 2014; published 26 March 2014)

We investigate the Kondo effect in nanometer-sized carbon nanotube quantum dots fabricated by electromigration. Here, we report on a pronounced dip within the Kondo peak observed at zero magnetic field. The zero-bias conductance exhibits a nonmonotonic temperature dependence with two characteristic energy scales. This behavior is ascribed to a two-stage Kondo effect occurring in an even charge state of the quantum dot. We demonstrate the universal behavior of the out-of-equilibrium conductance in this regime, and we extract the parameters of the universal scaling function.

DOI: [10.1103/PhysRevB.89.115432](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.115432)

PACS number(s): 72.15.Qm, 73.23.-b, 73.63.Fg

Novel quantum transport phenomena are expected to arise in nanometer-sized single molecule junctions. A quantum phase transition [1], molecular magnetism [2], interplay of the Kondo effect and ferromagnetism [3], and single spin control [4] have all been observed in single molecule devices based either on electromigrated nanogaps or mechanically controllable break junctions. However, due to the randomness of the fabrication process, the coupling of the nano-object to the electrodes of the nanogap is difficult to control in such single-molecule devices. An alternative approach consists in working with single-wall carbon nanotubes. They can be seen as large molecules with a well-controlled structure and are easy to connect to metallic electrodes. Furthermore, when the nanotube is semiconducting, the transparency of the metal-nanotube contacts can be tuned by an external electric field [5]. Recently, nanometer-sized carbon nanotube quantum dots with large addition energies have been reported [6]. As in single-molecule devices, this structure is expected to show complex quantum behavior in the Kondo regime.

In a quantum dot occupied by an odd number of electrons, the Kondo screening of the single unpaired spin acting as a magnetic impurity results in a zero-bias conductance peak fully characterized by an energy scale expressed as the Kondo temperature T_K [7]. However, for a doubly occupied dot with two nearly degenerate levels, each of the two spins of the dot can be successively screened by a Kondo effect as the temperature is lowered [8,9]. This so-called two-stage Kondo effect can occur whether the ground state of the quantum dot is a singlet or a triplet, although originating from different mechanisms, and it is characterized by two distinct energy scales [10]. The experimental signature is a dip within a broad zero-bias conductance peak and a nonmonotonic temperature dependence of the conductance.

Here, we test the universality of the two-stage Kondo effect in nanometer-sized carbon nanotube quantum dots in the Kondo regime. Our devices exhibit large Kondo temperature and reentrant Kondo features. At specific gate voltage ranges, the devices display a pronounced dip within the Kondo conductance peak at zero magnetic field. We find that the nonequilibrium behavior of the conductance dip is accurately

described by a universal scaling function in temperature and voltage. The values of the scaling parameters of the reentrant Kondo resonance are consistent with previous results of scaling experiments on various spin-1/2 Kondo systems [11–13].

Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) of ~ 2 nm diameter are grown by chemical vapor deposition from predefined catalyst islands on a highly doped Si substrate (used as a backgate electrode) capped with a 500 nm SiO_2 layer. Nanowires consisting of Pd (20 nm thick) are then fabricated above each individual nanotube [see Fig. 1(a)] using standard e-beam lithography and metallic evaporation. Subsequently, the nanowire is broken by controlled electromigration (EM) [14,15] to form a nanogap and thus uncover a nanometer-sized segment of the SWNT as previously reported [6]. EM is performed at room temperature under high-vacuum conditions ($\leq 10^{-6}$ mbar) to prevent burning of the SWNT due to the presence of O_2 molecules in the environment. We also carefully tune the EM process to break the nanowire at a relatively low bias in order to avoid damage of the bare part of the SWNT by submitting it to a too large electric field. The resulting quantum dot dimension is defined by the nanogap width. Based on the scanning electron microscope (SEM) image, the length of the nanotube that goes across the nanogap is estimated to be 10–15 nm. On such freshly created devices, the differential conductance, $G = dI/dV_{sd}$, is measured as a function of source-drain bias voltage V_{sd} and gate voltage V_g at 4.2 K using a low-noise current amplifier and standard lock-in detection with an excitation voltage of 175 μV .

We present here a detailed analysis of one device, but similar results have been obtained on another sample [16]. The SWNT-based dot analyzed in the following has a semiconducting character. The color scale plot of the differential conductance dI/dV_{sd} measured as a function of V_{sd} and V_g at 4.2 K is shown in Fig. 1. We can clearly distinguish different transport regimes. For $V_g > 25$ V, we observe a Coulomb blockade pattern with very large addition energy which confirms the nanoscale dimension of the SWNT dot [6]. The addition energy equal to ~ 100 meV can be estimated directly from Fig. 1(c), where the first Coulomb blockade diamond corresponding to the addition of one electron on the dot is clearly visible. For gate voltages ranging from -30 to 25 V, no transport is measurable. This corresponds to the semiconducting gap of the nanotube [see Fig. 1(b)]. The hole transport regime observed

*philippe.lafarge@univ-paris-diderot.fr

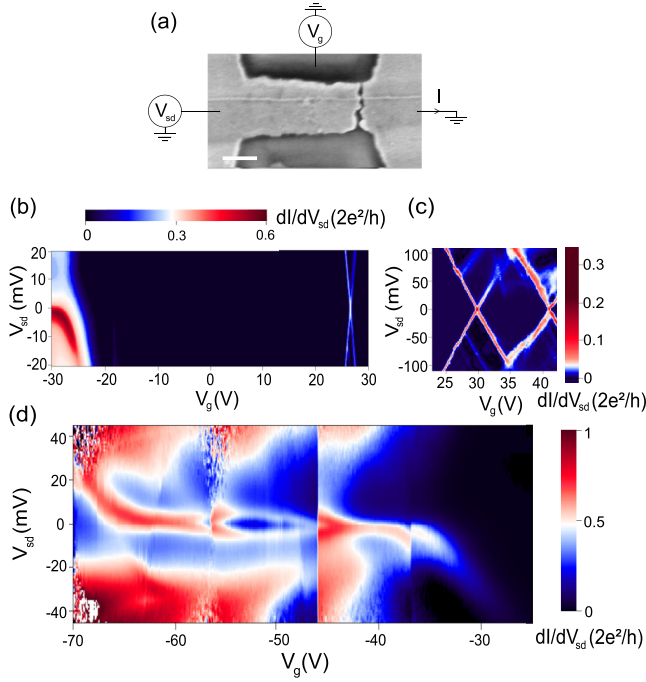


FIG. 1. (Color online) (a) Scanning electron micrograph of a carbon nanotube quantum dot obtained by controlled electromigration of a Pd wire above a single-wall carbon nanotube. The white bar is 200 nm. (b) Differential conductance dI/dV_{sd} measured at 4.2 K as a function of source-drain voltage V_{sd} and gate voltage V_g . Conductance is suppressed in the range $-20 \leq V_g \leq 25$ V evidencing the semiconducting behavior of the device. (c) Differential conductance dI/dV_{sd} measured at 4.2 K as a function of V_{sd} and V_g in the electron transport regime of the SWNT. The first Coulomb blockade diamond is clearly visible giving an addition energy ~ 100 meV. Compared to (b), the position of the first diamond along the gate voltage axis is shifted due to the motion of background charges. (d) Differential conductance dI/dV_{sd} measured at 4.2 K as a function of V_{sd} and V_g in the hole transport regime of the SWNT where pronounced zero-bias features are observed.

for $V_g < -30$ V is instead remarkably different. Figure 1(d) shows a measurement of the conductance diagram in the hole transport regime, for $-70 < V_g < -25$ V. In this range, the dot-leads coupling is stronger, resulting in smeared Coulomb blockade diamonds. Notwithstanding the abrupt shifts due to gate-induced charge trapping in the substrate, we observe two Kondo ridges around $V_g \simeq -60$ V and $V_g \simeq -43$ V. The line shape corresponding to the Kondo peak for $V_g = -60.5$ V as well as the temperature dependence of the zero-bias conductance are shown in Figs. 2(a) and 2(c), respectively. The latter can be accurately fitted using the universal empirical formula introduced by Goldhaber-Gordon *et al.* [17], with the addition of a constant term,

$$G(T) = G_0[1 + (2^{1/s} - 1)(T/T_K)^2]^{-s} + G_c, \quad (1)$$

where G_0 is the zero-temperature conductance, G_c is a background conductance due to non-Kondo transport processes [1], and s is fixed to 0.22 for a spin-1/2 dot. Fit yields a large Kondo temperature $T_K = 49 \pm 3$ K. This value is consistent with that extracted from the full width at half-maximum FWHM

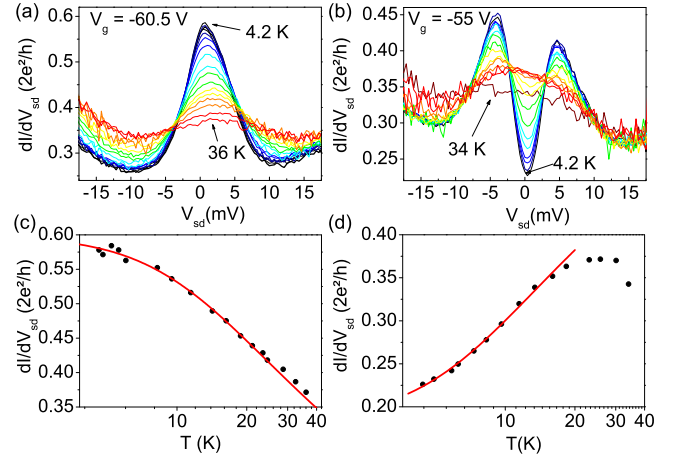


FIG. 2. (Color online) (a) dI/dV_{sd} as a function of V_{sd} at $V_g = -60.5$ V for T ranging from 4.2 to 36 K showing a spin-1/2 Kondo peak. (b) Same measurement performed at $V_g = -55$ V. A large Kondo peak is now interrupted by a dip at zero bias. (c) Experimental zero-bias conductance as a function of temperature at $V_g = -60.5$ V. The red curve is a fit to Eq. (1) for $4.2 < T < 40$ K yielding a Kondo temperature $T_K = 49 \pm 3$ K. (d) Experimental zero-bias conductance as a function of temperature at $V_g = -55$ V. The red curve is a fit to Eq. (3) for $4.2 < T < 20$ K yielding $T^* = 38 \pm 4$ K.

$\sim 6.9 \pm 0.4$ meV of the zero-bias peak at 4.2 K, assumed to be equal to $2k_B T_K/e$, yielding $T_K \sim 40 \pm 3$ K. The G_0 and G_c parameters extracted from the fit are equal to $0.53 \frac{2e^2}{h}$ and $0.07 \frac{2e^2}{h}$, respectively, showing that the background conductance is much smaller than the zero-temperature conductance. To extract the relevant parameters of the quantum dot, we use the expression based on the single impurity Anderson model in the Kondo regime [21],

$$T_K = \frac{\sqrt{\Gamma U}}{2} \exp\left(\frac{\pi \varepsilon_0(\varepsilon_0 + U)}{\Gamma U}\right), \quad (2)$$

where Γ is the coupling to the lead, U is the charging energy, and ε_0 is the impurity level energy measured with respect to the Fermi energy. Assuming that $V_g = -60.5$ V corresponds to the center of the Kondo ridge, from $U \sim 100$ meV and $T_K = 49$ K we obtain $\Gamma \sim 22.7$ meV. The corresponding asymmetry deduced from the zero-bias conductance value is $A = (\Gamma_L - \Gamma_R)/(\Gamma_L + \Gamma_R) = 0.69$. These values give $\varepsilon_0/\Gamma \sim -2.2$, confirming that our sample is not in the mixed-valence regime.

Similar large Kondo temperatures have been reported for single-molecule quantum dots or gold clusters coupled to metallic leads [13,18–20], confirming the nanometric size of the SWNT dot realized by electromigration. As a consequence, the effect of the magnetic field on the resonance could hardly be measured since the critical field associated with the onset of Zeeman splitting, $0.5k_B T_K/g\mu_B$, where $g = 2$ and μ_B is the Bohr magneton, would be 13 T for $T_K = 49$ K.

A different trend of the zero-bias conductance is observed for gate voltages around -50 V. In Fig. 2(b), we show dI/dV_{sd} versus V_{sd} curves measured at $V_g = -55$ V for various temperatures. Here, we observe a pronounced dip within a large Kondo peak. The width and depth of the dip are slightly

gate dependent but depend strongly on temperature. As the temperature increases from 4.2 to 34 K, the dip disappears but the broad zero-bias Kondo resonance remains visible before starting to vanish as well at higher temperature. This nonmonotonic behavior and the pronounced dip at zero voltage are characteristic features indicating a two-stage Kondo effect as reported in semiconducting quantum dots [22,23] and in single-molecule junctions [1]. Our devices are semiconducting quantum dots with high values of the dot-lead coupling, >10 meV, however due to the EM procedure resulting in 10–15 nm contact separation, they also compare to single-molecule junctions since they have similar large values of the addition energy, >50 meV. As a consequence, the second-stage Kondo temperature is shifted toward higher values with respect to previous systems exhibiting the two-stage Kondo effect.

The two-stage Kondo effect has been theoretically predicted for a two-level impurity in the presence of one or two Kondo screening channels [8,9,24]. Experimentally, it occurs in the regime of even parity in the dot in the presence of an intradot exchange coupling J . Depending on the strength of the coupling J and the energy spacing of the two orbital levels δE , the ground state of the dot is either a spin singlet or a spin triplet. A two-stage Kondo effect was first predicted independently in each case [8,9], and then a unified theoretical description was proposed when the system is close to the singlet-triplet transition [10]. On the triplet side, assuming two screening channels, two consecutive Kondo effects screen the $S = 1$ spin of the dot with exponentially separated energy scales [8]. On the singlet side [9], a two-stage screening process is expected provided there is a single screening channel. During the first stage, Kondo screening dominates over the formation of a spin singlet, and one of the two spins is Kondo screened by the conduction electrons in the leads. Then, at lower temperature, the remaining spin binds with the first one to form a singlet through the intradot interaction. In that case, the characteristic energy scale of the second stage of the Kondo effect is related to the singlet binding energy. The two-stage Kondo effect has been observed on both sides of the singlet-triplet transition in semiconducting quantum dots [22] together with an increase of the conductance at the transition, which is a signature of two channels screening. In experiments on single-molecule quantum dots [1], the single-channel two-stage Kondo effect has been reported in the vicinity of the singlet-triplet transition on the singlet side.

The typical signatures of the two-stage Kondo effect are a reentrant conductance dip superposed to the Kondo resonance and a suppression of the zero-bias conductance for temperatures lower than the second-stage energy scale T^* , ideally down to zero. In this picture, the broad resonance we observe in our data [Fig. 2(b)] corresponds to the usual Kondo screening of the most strongly coupled spin, while the formation of the characteristic Kondo dip inside the resonance below $T \leq 20$ K indicates the occurrence of the second-stage Kondo effect. The interpretation in terms of a two-stage Kondo effect is supported by the logarithmic increase of the zero-bias conductance with temperature, as shown in Fig. 2(d), which is well fitted to an inverted Kondo formula, first introduced by Roch *et al.* [1],

$$G_{\text{inv}}(T) = G_0 - G_0[1 + (2^{1/s} - 1)(T/T^*)^2]^{-s} + G_c, \quad (3)$$

where $s = 0.22$, and G_0 , T^* , and G_c are free parameters. For $T < 20$ K, our data are well described by this expression, and the fit gives $T^* = 38 \pm 4$ K. In the other sample we measured, the extracted value for T^* is equal to 10 K. The visibility of a two-stage Kondo effect in our data implies that the spin ground state of the system must be close to the singlet-triplet transition. In our measurements, no signature of such a transition is observed, therefore we cannot conclude on the symmetry of the spin ground state of the dot. However, according to Ref. [24], we can argue that the difference in energy $E_T - E_S$ between the triplet and singlet states must be of the order of the Kondo energy $E_T - E_S \approx k_B T_K$, where $k_B T_K$ is the energy associated with the first stage of the Kondo screening.

Spin-1/2 Kondo physics is characterized by a universal behavior of the conductance as a function of temperature and voltage, however the universality of the two-stage Kondo effect has not been investigated in detail so far. Hereafter, we address the universal behavior of the voltage and temperature dependence of the conductance in the dip region. The conductance is expected to scale quadratically with voltage at low energy [10]. Consequently, we first check this behavior on our data by fitting $G(T, V_{\text{sd}}) - G(T, 0)$ for different values of V_g , at low temperature ($T/T^* < 0.2$), to a power law in V_{sd} . The mean value of the exponent is 1.91, and this quadratic behavior is valid for V_{sd} up to $e|V_{\text{sd}}|/k_B T^* = 0.7$. Therefore, in the following we assume that the low-energy conductance scales quadratically with voltage. A universal scaling function for the conductance as a function of temperature and bias voltage in the low-energy limit has been theoretically and experimentally demonstrated for the spin-1/2 Kondo resonance [11,25]. Using this previous expression, we extend Eq. (3) to the finite bias regime as follows:

$$G(T, V_{\text{sd}}) = G_0 - G_0[1 + (2^{1/s} - 1)(T/T^*)^2]^{-s} \times [1 - \alpha_v(T)(eV_{\text{sd}}/k_B T^*)^2] + G_c, \quad (4)$$

where

$$\alpha_v(T) = \frac{c_T \alpha}{1 + c_T (\frac{\gamma}{\alpha} - 1) (\frac{T}{T^*})^2}.$$

Here c_T is a low-temperature expansion coefficient whose value is fixed by the definition of T^* through the low-temperature expansion of Eq. (3), $[G(T, 0) - G_c]/G_0 \approx c_T (T/T^*)^2$, giving $c_T = 4.92$ with $s = 0.22$. The coefficient α represents the zero-temperature curvature of the dip with respect to V_{sd} , and γ takes into account the dip broadening rate with temperature. The only energy scale at play here is T^* . Note that for zero-bias voltage, Eq. (4) reduces to Eq. (3), describing the temperature behavior of the zero-bias conductance dip in Fig. 2. To extract α and γ , we fit $\Delta G = [G(T, V_{\text{sd}}) - G(T, 0)]/[G_0 + G_c - G(T, 0)]$ to a quadratic form $V_{\text{sd}}^2/W(T)^2$ since $\Delta G = \alpha_v(T)(eV_{\text{sd}}/k_B T^*)^2$ according to Eq. (4). The fit is done for each value of the temperature T over the range $eV_{\text{sd}}/k_B T^* < 0.4$. The top and bottom subfigures in Fig. 3(a) show the extracted $W(T)^2$ as a function of T^2 for two different values of T^* obtained at $V_g = -55$ and 52.5 V, respectively. Then, fitting $W(T)^2$ linearly for $T/T^* < 0.4$ and using the T^* values obtained from the conductance temperature dependences, we extract α and γ

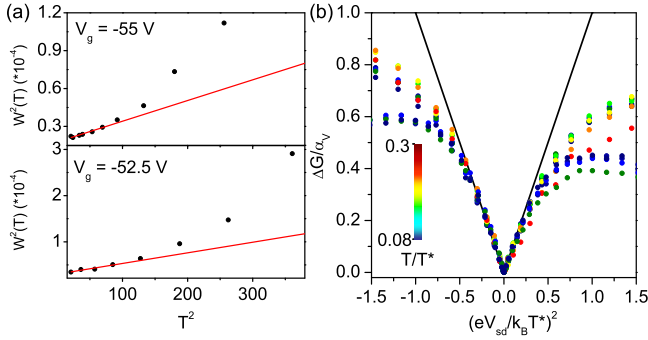


FIG. 3. (Color online) (a) Peak width parameter $W^2(T)$ vs T^2 for $V_g = -55$ V (top) and $V_g = -52.5$ V (bottom). The red line shows the low-temperature linear fit used to extract the scaling parameters α and γ . (b) Scaled conductance $\Delta G/\alpha_v$, where $\Delta G = [G(T, 0) - G(T, V)]/[G(T, 0) - G_0 - G_c]$ as a function of $(eV_{sd}/k_B T^*)^2$. The solid line describes the associated universal scaling curve given by Eq. (4).

leading to $\alpha = 0.13 \pm 0.03$ (0.14 ± 0.03) and $\gamma = 0.55 \pm 0.3$ (0.8 ± 0.3) at $V_g = -55$ V (-52.5 V). To visualize the degree of accuracy of the scaling, we plot in Fig. 3(c) the scaled conductance $\Delta G/\alpha_v(T)$ as a function of $(eV_{sd}/k_B T^*)^2$ for the data obtained at $V_g = -55$ and -52.5 V with the $\alpha_v(T)$ coefficient calculated using the average values of α and γ . All the curves collapse to the universal form of Eq. (4) up to $e|V_{sd}|/k_B T^* \approx 0.7$ and $T/T^* \approx 0.3$, above which deviations become visible. The deviation is mainly due to the fact that for $|V_{sd}| > 3$ mV, i.e., $(eV_{sd}/k_B T^*)^2 > 0.4$, the corresponding points are no longer inside the dip region but are close to the broad Kondo resonance, as shown in Fig. 2.

To our knowledge, no other experimental extraction or theoretical calculation of the scaling parameters α and γ for a reentrant Kondo peak has been reported yet. Nevertheless, assuming that the Kondo screening mechanism involved in the formation of the dip is similar to the one responsible for the spin-1/2 Kondo resonance, one can compare the out-of-equilibrium scaling parameters in both cases. Many experiments on the universal scaling of spin-1/2 Kondo peaks have been performed [11–13], and they pointed out an unexpected dependence of the extracted scaling parameters upon the material of the measured device. The average value we extract in the present work for the scaling parameter α falls in the range expected theoretically in the spin-1/2 case, i.e., $0.075 \leq \alpha \leq 0.3$ [26]. There are fewer theoretical calculations for γ , but our extracted value is consistent with other experimental works yielding $\gamma \approx 0.5$ [27]. Our values are closer to those obtained in two-dimensional electron gas quantum dots and much larger than the low α and γ measured

in molecular devices. According to recent calculations [28] based on the single-impurity Anderson model, this range of values corresponds to the case of a dot with particle-hole asymmetry and symmetric lead to dot coupling.

Note that similar conductance dips have been reported in electromigrated grain quantum dots fabricated from Au leads covered with Co magnetic impurities [20] and in large carbon nanotube quantum dots [29]. They were attributed, respectively, to the competition between the Kondo effect and the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction and to the interaction of the electrons in the dot with a localized spin (Kondo box). In the first case, Heersche *et al.* [20] have intentionally added a submonolayer of Co atoms on the top of the Au nanowire before electromigration. In the presence of these magnetic impurities, they do not observe a Kondo resonance any longer but instead a split zero-bias peak. We can discard this effect in our measurements because within this picture, all the zero-bias resonances we observe would be split, which is not the case. In the other experiment, Bomze *et al.* [29] realized a Kondo box consisting of a large carbon nanotube quantum dot coupled to a localized spin in the substrate. For odd parity, they observe inelastic cotunneling features, due to a low-energy spin-triplet state formed between the spin of the electron in the nanotube and the external localized spin. Close to a charge degeneracy point, the cotunneling gap turns into a sharp conductance dip superimposed to a wide Kondo resonance, which is the signature of a two-stage Kondo effect. In our samples, we do not observe signatures of inelastic cotunneling at any value of the gate voltage. Furthermore, the authors of Ref. [29] stressed that in the Kondo box system, the second-stage Kondo temperature should decrease with increasing the dot-lead coupling. This behavior is not consistent with our measurements, where we have both higher dot-lead coupling and higher second-stage Kondo temperature.

To conclude, we successfully observed the universal behavior of the two-stage Kondo effect in a nanometer-sized carbon nanotube quantum dot. In the low-energy limit, the two-stage Kondo antiresonance scales quadratically with temperature and voltage. The obtained scaling parameters are comparable to the values found in the case of the spin-1/2 Kondo resonance in semiconducting quantum dots, and they are in good agreement with recent calculations. Further experimental and theoretical work is required to explain quantitatively the nonequilibrium two-stage Kondo effect.

We thank Edouard Boulat for fruitful discussions. This work was supported by labex SEAM. Commissariat Général à l'investissement and ANR are acknowledged for their financial support to labex SEAM. P.P. acknowledges support from the Délégation Générale de l'Armement (DGA).

- [1] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, *Nature (London)* **453**, 633 (2008).
- [2] E. Burzuri, A. S. Zyazin, A. Cornia, and H. S. J. van der Zant, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 147203 (2012).
- [3] A. N. Pasupathy, R. C. Bialczak, J. Martinek, L. A. K. Donev, J. E. Grose, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Science* **306**, 86 (2004).

- [4] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, *Nature (London)* **488**, 357 (2012).
- [5] A. Makarovski, J. Liu, and G. Finkelstein, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 066801 (2007).
- [6] J. O. Island, V. Tayari, S. Yigen, A. C. McRae, and A. R. Champagne, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 243106 (2011).

- [7] M. Grobis *et al.*, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, edited by H. Kronmüller and S. Parkin (Wiley, Chichester, UK, 2007), p. 2703.
- [8] M. Pustilnik and L. I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 216601 (2001).
- [9] W. Hofstetter and H. Schoeller, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 016803 (2001).
- [10] W. Hofstetter and G. Zarand, *Phys. Rev. B* **69**, 235301 (2004).
- [11] M. Grobis, I. G. Rau, R. M. Potok, H. Shtrikman, and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 246601 (2008).
- [12] A. V. Kretinin, H. Shtrikman, D. Goldhaber-Gordon, M. Hanl, A. Weichselbaum, J. von Delft, T. Costi, and D. Mahalu, *Phys. Rev. B* **84**, 245316 (2011).
- [13] G. D. Scott, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, J. M. Tour, and D. Natelson, *Phys. Rev. B* **79**, 165413 (2009).
- [14] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 301 (1999).
- [15] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge, *Phys. Rev. B* **80**, 235432 (2009).
- [16] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.89.115432> for data obtained on another sample and additional plots.
- [17] D. Goldhaber-Gordon, J. Gores, M. A. Kastner, H. Shtrikman, D. Mahalu, and U. Meirav, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5225 (1998).
- [18] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, *Nature (London)* **417**, 725 (2002).
- [19] L. H. Yu, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, L. Cheng, J. M. Tour, T. Baruah, M. R. Pederson, and D. Natelson, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 256803 (2005).
- [20] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, L. P. Kouwenhoven, H. S. J. van der Zant, A. A. Houck, J. Labaziewicz, and I. L. Chuang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017205 (2006).
- [21] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 416 (1978).
- [22] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, S. Tarucha, L. P. Kouwenhoven, J. Motohisa, F. Nakajima, and T. Fukui, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126803 (2002).
- [23] G. Granger, M. A. Kastner, I. Radu, M. P. Hanson, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **72**, 165309 (2005).
- [24] S. Florens, A. Freyn, N. Roch, W. Wernsdorfer, F. Balestro, P. Roura-Bas, and A. A. Aligia, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 243202 (2011).
- [25] A. Schiller and S. Hershfield, *Phys. Rev. B* **51**, 12896 (1995).
- [26] E. Sela and J. Malecki, *Phys. Rev. B* **80**, 233103 (2009).
- [27] G. D. Scott, D. Natelson, S. Kirchner, and E. Muñoz, *Phys. Rev. B* **87**, 241104(R) (2013).
- [28] E. Muñoz, C. J. Bolech, and S. Kirchner, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 016601 (2013).
- [29] Y. Bomze, I. Borzenets, H. Mebrahtu, A. Makarovski, H. U. Baranger, and G. Finkelstein, *Phys. Rev. B* **82**, 161411 (2010).

Organic Electrodes Based on Grafted Oligothiophene Units in Ultrathin, Large-Area Molecular Junctions

Pascal Martin,[†] Maria Luisa Della Rocca,[‡] Anne Anthore,^{‡,§} Philippe Lafarge,[‡] and Jean-Christophe Lacroix^{*,†}

[†]Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 15 rue J-A de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France

[‡]Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, MPQ, UMR 7162 CNRS, 75205 Paris Cedex 13, France

ABSTRACT: Molecular junctions were fabricated with the combined use of electrochemistry and conventional CMOS tools. They consist of a 5–10 nm thick layer of oligo(1-(2-bisthiényl)benzene) between two gold electrodes. The layer was grafted onto the bottom electrode using diazonium electroreduction, which yields a stable and robust gold–oligomer interface. The top contact was obtained by direct electron-beam evaporation on the molecular layers through masks defined by electron-beam lithography. Transport mechanisms across such easily p-dopable layers were investigated by analysis of current density–voltage (J – V) curves. Application of a tunneling model led to a transport parameter (thickness of ~ 2.4 nm) that was not consistent with the molecular thickness measured using AFM (~ 7 nm). Furthermore, for these layers with thicknesses of 5–10 nm, asymmetric J – V curves were observed, with current flowing more easily when the grafted electrode was positively polarized. In addition, J – V experiments at two temperatures (4 and 300 K) showed that thermal activation occurs for such polarization but is not observed when the bias is reversed. These results indicate that simple tunneling cannot describe the charge transport in these junctions. Finally, analysis of the experimental results in term of “organic electrode” and redox chemistry in the material is discussed.

The development of molecular electronic junctions is driven by the prospect of higher density and new functionalities in microelectronics.¹ To maintain the cost-effective, massively parallel process of the complementary metal oxide semiconductor (CMOS) industry, the hybrid approach of incorporating organic layers between metallic electrodes seems to be promising. For the development of such hybrid systems, the molecular components must be compatible with CMOS fabrication processes. The layers should thus be stable at operating temperatures and during the fabrication steps through various vapor deposition process and/or electronic or optical lithography. To date, the majority of molecular junctions have been based on gold–thiol self-assembled and Langmuir–Blodgett films.^{2,3} These films are unfortunately fragile. In many cases, the deposition of the top electrode is the key point of the fabrication, and the diffusion of metallic atoms through the organic layer to create a short circuit is a severe drawback. Even though specific strategies such as liquid top coat contact^{4,5} have been used, it remains very difficult to deposit a second top coat electrode on such fragile layers. A clear breakthrough was reported

by McCreery et al.⁶ with the incorporation of organic layers in molecular junctions using the reduction of diazonium salts. Such an electrochemical process yields ultrathin organic layers grafted covalently onto the substrate.^{7,8} These layers are much more robust than those obtained using SAMs on gold, and copper/gold top electrodes can be deposited. The devices exhibit enhanced stability and reproducibility. Changing the thickness of the layer in the 1–5 nm range and the type of π -conjugated system thus became possible, and many important results have thus been reported.^{9–11} Most devices exhibit symmetric current density–voltage (J – V) curves, with J and the junction conductance decreasing exponentially with the film thickness. This clearly shows that tunneling transport occurs through such films, although for increasing thickness the agreement between simple tunneling models and the experimental results is more difficult.¹² Overall, transport measurements on such devices at various temperatures show that reorganization, redox chemistry, and ion motions are not involved in electron transport.

When the film thickness is 5–10 nm, the charge transport mechanism is likely to change. Indeed, a tunneling-to-hopping transition has been experimentally observed using an STM configuration above 5 nm.^{13,14} Hopping may thus also be observed in large-area molecular junction of such thicknesses but requires doping in the materials for some bias.

In this work, we studied molecular junctions incorporating 5–10 nm thick organic layers based on oligothiophenes grafted onto gold electrodes using diazonium electroreduction. Such layers exhibit reversible on/off electrochemical switching controlled by the redox state of the oligomer^{15,16} and may thus be of interest for solid-state molecular electronic junctions. First, we applied an all-CMOS technology for junction fabrication to check the molecular robustness. Second, we investigated their J – V characteristics to explore whether quantum tunneling still remains the dominant charge transport mechanism or if the use of these easily dopable layers can yield new device functionality not seen with thinner films.

Throughout the process, we used conventional solid-state fabrication techniques that are fully compatible with semiconductor industrial processing. The crossbar molecular junction fabrication process is summarized in Figure 1A. The bottom electrode consisted of a Ti (2 nm)/Au (50 nm) layer designed by e-beam lithography using a PMMA resist mask (Figure 1A, steps i and ii). Oligo(BTB) [BTB = 1-(2-bisthiényl)benzene] was electrochemically grafted on this electrode (step iii).

Received: October 21, 2011

Published: December 8, 2011

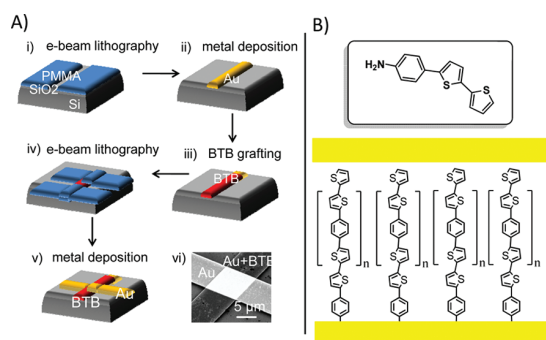


Figure 1. (A) Schematic diagram of the different steps of the fabrication process of metal/molecule/metal junctions. (B) Structure of the BTAB precursor and a schematic representation of oligo(BTB) layer between the two electrodes.

A second PMMA resist mask was then fabricated on the molecular layer by e-beam lithography (step iv), and the top contact was deposited by direct electron-beam evaporation of Ti (2 nm)/Au (50 nm) through this mask onto the molecular layer (step v). Particular attention was paid to the experimental conditions during Ti evaporation to avoid the formation of TiO₂ ($P < 3 \times 10^{-7}$ Torr, evaporation rate = 0.1 nm/s, and long pre-evaporation before deposition to pump out residual O₂).^{17,18} In situ formation of TiO₂ through a chemical reaction with residual water or oxygenated species trapped in the organic film remained possible, but the TiO₂ layer thickness could not exceed 2 nm. Each sample consisted of eight junctions with areas varying from $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ to $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

Figure 2A shows the electroreduction of the diazonium salt generated in situ from the 1-(2-bisthieryl)-4-aminobenzene (BTAB)

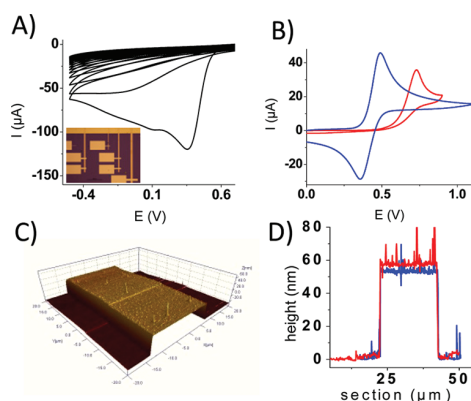


Figure 2. (A) CV of BTAB electroreduction in CH₃CN.¹⁹ Inset: image of seven molecular junctions. (B) Fc electrochemical responses (10^{-3} M solution in CH₃CN) on bare (blue curve) and oligo(BTB)-modified (red curve) electrodes. (C) 3D AFM image of a BTB-modified $20 \mu\text{m}$ "finger". (D) Cross sections of bare (blue curve) and modified (red curve) $20 \mu\text{m}$ "fingers".

precursor. Cyclic voltammetry (CV) showed an irreversible wave during the first scan, corresponding to the formation of aryl radicals. In the following scans, the current dropped as the electrode surface was passivated by the grafting of an ultrathin film described as a BTB multilayer or, more correctly, as an oligo(BTB) layer.¹⁹ The films were electroactive and could be easily p-doped at a potential close to 0.5 V vs SCE. As a consequence, the film conductance could be switched, and

diodelike behavior with a strong rectification ratio was observed in the electrochemical response of several outer-sphere redox probes on oligo(BTB) electrodes. As an example, Figure 2B compares the electroactivity of ferrocene (Fc) on bare and oligo(BTB)-modified electrodes. In the potential window where Fc redox reactions were seen on a bare electrode, no current was observed on the oligo(BTB) electrode. The organic layer was insulating and totally blocked electron transfer toward Fc. Tunneling across such an insulating layer was thus inefficient, as the average tunneling distance across the film was too large. However, above 0.5 V vs SCE, the film conductance was switched to a conductive state, and the Fc oxidation current dramatically increased. During the backward scan, the film was switched back to an insulating state and no Fc⁺ reduction peak was observed.

Atomic force microscopy (AFM) measurements were done to estimate the film thickness on the electrodes used as the bottom contact in the junctions. Figure 2C shows the topography of the BTB-modified surface before step iv, with an average roughness of ~ 1.5 nm. The thickness was 7 ± 2 nm, as measured by comparison of the cross sections before and after the grafting (Figure 2D).

Transport properties were measured at room temperature with the bottom contact grounded and the voltage applied to the top contact. We observed reproducible J - V curves when the voltage sweep rate was varied from 0.08 to 8 V/s. The yield, defined as the percentage of devices that showed neither short contacts nor resistive behavior, was 33%. Though this value could be improved, it shows the compatibility between a full CMOS technology and the BTB molecular layer, revealing its intrinsic robustness. Figure 3A shows a representative J - V

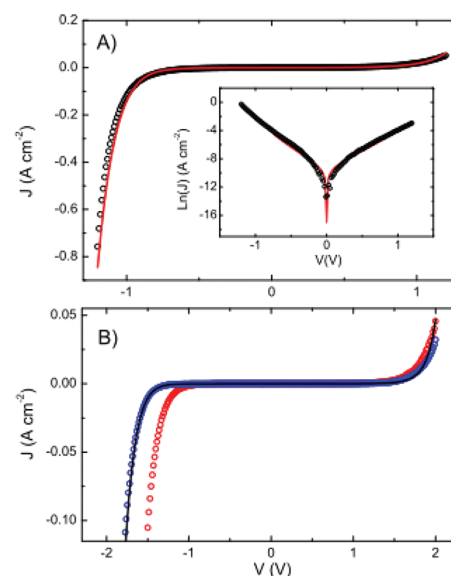


Figure 3. (A) J - V experimental data (black $\circ$) for a $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ molecular junction with a BTB thickness of 7 ± 2 nm compared with the theoretical fit described in the text (red line). Negative voltage corresponds to the Au/BTB being positive relative to the top electrode. Inset: logarithmic plot of the same J - V curve. (B) J - V experimental data for a $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ junction at 300 K (red $\circ$) and 4 K (blue $\circ$). The black solid line shows the best fit, which was obtained using $d = 2.61$ nm, $\phi_L = 1.16$ eV, and $\phi_R = 2.14$ eV.

curve measured with the device structure shown in Figure 1. The highly nonlinear shape of the J - V curve with a linear

dependence at low voltage and an exponential increase at large voltage (see the Figure 3A inset) is a characteristic feature of quantum-mechanical tunneling in molecular junctions,¹ indicating the absence of metal shorts in the junctions. On the contrary, the strong asymmetry observed is rarely seen in the literature for such ultrathin films, although it has been reported in earlier studies^{20,21} since the seminal publications of Aviram and Ratner²² on molecular rectifiers.

The Simmons model²³ is the most common approach for describing tunneling in molecular devices. In the present case, this model is not suitable because it cannot account for asymmetric J - V curves. A model based on tunneling through an asymmetric trapezoidal potential barrier was used to describe transport in our junctions. To fit the experimental data, we used the following expression for the current density J as a function of voltage V :

$$J = \frac{4\pi me}{h^3} \int_0^{+\infty} dE [f_1(E) - f_2(E)] \int_0^E T(E_x) dE_x$$

where e is the elementary charge, m is the electron mass, h is Planck's constant, $f_1(E)$ and $f_2(E)$ are the Fermi-Dirac distributions corresponding to the electrodes, and $T(E_x)$ is the WKB transmission probability, given by

$$T(E_x) = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_{s_1}^{s_2} [2m(\phi(x, V) - E_x)]^{1/2} dx \right\}$$

where s_1 and s_2 are the classical turning points at the energy E_x and $\phi(x, V)$ is the potential barrier shape, given by $\phi(x, V) = \phi_L + (x/d)(\phi_R - eV - \phi_L)$, where d is the barrier thickness and ϕ_L and ϕ_R are the barrier heights on each side at zero applied voltage. We performed an exact numerical calculation of the transmission probability, in contrast to the approximations used in the Simmons model. The red line in Figure 3A shows the least-squares fit to the exact asymmetric potential barrier model using d , ϕ_L and ϕ_R as free parameters. The best fitting parameters (minimized χ^2) were found to be $d = 2.42$ nm, $\phi_L = 0.70$ eV, and $\phi_R = 1.95$ eV.

Despite the relatively low values of the current density, it is clear that the effective tunneling barrier width (2.42 nm) is smaller than the molecular layer thickness measured prior to the deposition of the top contact electrode (7 ± 2 nm). In fact, tunneling through a barrier thicker than 5 nm would result in hardly measurable currents. Two features can explain this discrepancy: (i) penetration of the top electrode into the organic layer during the top contact deposition process and (ii) doping of the organic layer at increasing bias to extend the conducting "contact" into the molecular layer. The first interpretation is not consistent with the strong asymmetric behavior observed, since thinner films based on SAMs or diazonium deposition in similar configurations usually exhibit symmetric J - V curves.^{13,24–27} It is also not consistent with the value of the junction resistance at low voltage in the linear part of the J - V curve. Indeed, many groups have demonstrated that the junction resistance (R) is an exponential function of molecular thickness that is consistent with an expression derived for nonresonant tunneling transport: $R = R_0 \exp(\beta d)$, where R_0 is the contact resistance, β is the attenuation factor (2.5 – 3 nm^{−1} for π -conjugated molecules¹²), and d is the molecular thickness. In the case of Figure 3A, R is $2.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$, which yields an estimated effective tunneling barrier width of >7 nm at low bias, in line with the real thickness of the layer. This contradiction suggests that the effective tunneling barrier width is bias-dependent

and that doping of the organic layer occurs. Indeed, polarons in such an organic oligomer are highly delocalized, with lengths close to 5 nm.²⁸ Doping of the organic layer may thus yield an organic conductor, extending the metallic interface from the grafted side in the oligoBTB layer and resulting in an effective tunneling barrier width smaller than the film thickness.

Within the frame of the model used, the asymmetric shape of the J - V curve can be attributed to a lower effective barrier height ϕ_L (relative to ϕ_R) on the Au/BTB-grafted side of the molecular junction. It is tempting to attribute this result to the differences in the two contact interfaces. The injection barriers are indeed in good agreement with such idea, since a covalent Au-BTB bond should cause a lower injection barrier and thus a higher current for the negative bias. However, many reports on devices with thicknesses of 1–5 nm, have shown that with two different interfaces, the general shape of the J - V curve remains symmetric even when two metals of very different work function are used as electrodes.^{24–27} A more plausible interpretation is a change in the charge transport processes with a change in the bias polarity, from tunneling at one bias to hopping combined with tunneling at the opposite bias. Indeed, such an asymmetric response is comparable to the "anomalous" effect reported by McCreery in the case of an insulating layer between PPF and TiO₂.^{18,29} It is also close to that reported by Whitesides and co-workers in junctions incorporating SAMs of alkanethiolates having Fc termini, whereas similar junctions without Fc do not rectify.⁵ The common constituent of these rectifying devices is that they incorporate easily dopable moieties (TiO₂ and Fc, respectively) in an asymmetric configuration. In the present case, the BTB moieties are easily p-dopable species that are disposed in the device in an asymmetric configuration.

To obtain a deeper understanding of the nature of the transport mechanism through this organic layer, we performed the J - V measurement at two different temperatures. Electron transport via tunneling is known to be a temperature-independent process, while many conduction mechanisms, such as hopping, have a marked dependence of the current density on temperature. Figure 3B shows J - V curves for the BTB junction taken at two temperatures, 4 and 300 K. Two different regions were observed. At positive bias, the current density was slightly dependent on temperature, while a strong shift of current density was observed below -1 V. This indicates that a non-adiabatic process began to operate at negative bias. Recent results obtained for junctions containing thicker layers (4.7 nm) of azobenzene and nitroazobenzene have shown a temperature dependence in the range 200–330 K with an activation barrier of 35–102 meV.^{12,25,30} According to the authors, this is consistent with effects derived from the Fermi distribution of the electrons in the contacts and not with molecular reorganization or redox reactions. Such an explanation is not compatible with an activation process observed only for negative bias. We believe that in the present case a change in the transport mechanism occurs, including a two-step mechanism as recently proposed by Luo et al.⁶ for a redox-active molecular wire in combination with a bias polarity dependence as observed in SAM-containing ferrocene units.⁵ If we assume that the characteristics of the molecular devices are indeed dominated by the chemical composition of the layers, our results suggest that a part of the organic layer can participate in hopping/doping transport when another part participates in tunneling transport.

To interpret our experimental results, a possible charge transport mechanism is proposed in Figure 4. At low bias, the layer is undoped and the tunneling barrier is 7 nm, resulting in a

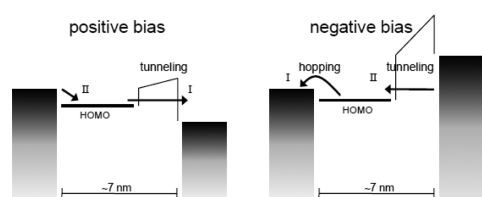


Figure 4. Energy level diagram and mechanism of charge transport across the BTB junction. Arrows show the electron transport direction.

large junction resistance. For both positive and negative bias, some BTB moieties are oxidized, generating BTB^+ moieties. In view of the polaron length of 4–5 nm,²⁸ the remaining part of the molecule acts as a tunneling barrier with an effective thickness of 2–3 nm, consistent with the extracted fitting values. At positive bias, the Fermi level of the top electrode decreases to below the value of the HOMO level. Thus, we speculate that a two-step process occurs: the first step (step I in Figure 4) involves tunneling of an electron from the HOMO level of the BTB layer to the top electrode, resulting in a p-doped layer (BTB^+), and the second step (step II in Figure 4) involves transfer of an electron from the energetically accessible states of the bottom electrode to the BTB^+ . Electrons can occupy this level without any activation. For negative bias, a different two-step process governs the electron transport: the first is hopping from the molecular HOMO levels to the electronically accessible states of the base electrode, and the second is tunneling through the potential barrier. Clearly this first step has an activation energy that is temperature-dependent. Following this scheme, hopping is effective only at negative bias. For both polarities, tunneling is still the rate-limiting step in the transport mechanism and controls the whole process. The lifetime of BTB^+ moieties is probably short, and their amount remains unknown. The thin TiO_2 layer that may be generated in situ could help in the doping process. Finally, caution must be exercised, as this plausible mechanism may not be the only possible interpretation of the observed asymmetric conduction. Further experiments on films of various thicknesses should be performed to validate our model.

In summary, we have reported a new molecular junction based on an easily p-dopable oligothiophene layer which is stable during the CMOS steps of the fabrication. The organic layer thickness was 7 nm, which is above the 5 nm layer thickness where the transition from simple tunneling to hopping has been demonstrated in the STM configuration. J – V curves showed a rectifying behavior with a small rectification ratio. Transport measurements as a function of temperature suggested a different charge transport mechanism across the Au–BTB–Au junctions depending on the bias polarity, with tunneling supplemented by hopping at low temperature and negative bias. The observed behavior is potentially useful for constructing original organic electrodes.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

lacroix@univ-paris-diderot.fr

Present Address

[§]LPN-CNRS, route de Nozay, 91460 Marcoussis, France.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Agence Nationale de la Recherche under Grant ANR-08-BLAN-0186-03. Prof. R. McCreery is warmly thanked for fruitful discussions.

REFERENCES

- (1) McCreery, R. L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4477.
- (2) Chabiny, M. L.; Chen, X.; Holmlin, R. E.; Jacobs, H.; Skulason, H.; Frisbie, C. D.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11730.
- (3) Stewart, D. R.; Ohlberg, D. A. A.; Beck, P. A.; Chen, Y.; Williams, R. S.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F. *Nano Lett.* **2003**, *4*, 133.
- (4) Weiss, E. A.; Chiechi, R. C.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Duati, M.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4336.
- (5) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Barber, J. R.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3611.
- (6) Ru, J.; Szeto, B.; Bonifas, A.; McCreery, R. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3693.
- (7) Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Mangeney, C.; Chehimi, M. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143.
- (8) Belanger, D.; Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.
- (9) Luo, L.; Benamer, A.; Brignou, P.; Choi, S. H.; Rigaut, S.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19955.
- (10) Chen, X.; Jeon, Y.-M.; Jang, J.-W.; Qin, L.; Huo, F.; Wei, W.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8166.
- (11) Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14287.
- (12) Bergren, A. J.; McCreery, R. L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Kovalenko, A. J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15806.
- (13) Choi, S. H.; Risko, C.; Delgado, M. C. R.; Kim, B.; Brédas, J.-L.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4358.
- (14) Hines, T.; Diez-Perez, I.; Hihath, J.; Liu, H.; Wang, Z.-S.; Zhao, J.; Zhou, G.; Müllen, K.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11658.
- (15) Fave, C.; Leroux, Y.; Trippé, G.; Randriamahazaka, H.; Noel, V.; Lacroix, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1890.
- (16) Stockhausen, V.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippé-Allard, G.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14920.
- (17) McCreery, R.; Dieringer, J.; Solak, A. O.; Snyder, B.; Nowak, A. M.; McGovern, W. R.; DuVall, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10748.
- (18) McCreery, R.; Dieringer, J.; Solak, A. O.; Snyder, B.; Nowak, A. M.; McGovern, W. R.; DuVall, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6200.
- (19) Fave, C.; Noel, V.; Ghilane, J.; Trippé-Allard, G.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18638.
- (20) Metzger, R. M.; Panetta, C. A. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 209.
- (21) Martin, A. S.; Sables, J. R.; Ashwell, G. J. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 218.
- (22) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- (23) Simmons, J. G. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793.
- (24) Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B. *Nature* **2006**, *441*, 69.
- (25) Bonifas, A. P.; McCreery, R. L. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 612.
- (26) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17814.
- (27) Preiner, M. J.; Melosh, N. A. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, No. 213301.
- (28) Lacroix, J. C.; Chane-Ching, K. I.; Maquère, F.; Maurel, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7264.
- (29) Yan, H.; McCreery, R. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 443.
- (30) Anariba, F.; McCreery, R. L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10355.

Direct Observation of Large Quantum Interference Effect in Anthraquinone Solid-State Junctions

Vincent Rabache,[†] Julien Chaste,[†] Philippe Petit,[†] Maria Luisa Della Rocca,[†] Pascal Martin,[§] Jean-Christophe Lacroix,[§] Richard L. McCreery,[‡] and Philippe Lafarge^{*,†}[†]Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, MPQ, UMR 7162 CNRS, 75205 Paris Cedex 13, France[§]Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 75205 Paris Cedex 13, France[‡]National Institute for Nanotechnology, University of Alberta, Edmonton, Alberta Canada, T6G 2M9

Supporting Information

ABSTRACT: Quantum interference in cross-conjugated molecules embedded in solid-state devices was investigated by direct current–voltage and differential conductance transport measurements of anthraquinone (AQ)-based large area planar junctions. A thin film of AQ was grafted covalently on the junction base electrode by diazonium electroreduction, while the counter electrode was directly evaporated on top of the molecular layer. Our technique provides direct evidence of a large quantum interference effect in multiple CMOS compatible planar junctions. The quantum interference is manifested by a pronounced dip in the differential conductance close to zero voltage bias. The experimental signature is well developed at low temperature (4 K), showing a large amplitude dip with a minimum >2 orders of magnitude lower than the conductance at higher bias and is still clearly evident at room temperature. A temperature analysis of the conductance curves revealed that electron–phonon coupling is the principal decoherence mechanism causing large conductance oscillations at low temperature.

Understanding and controlling electronic transport through molecular layers is one of the main goals of molecular electronics. Many different effects are used to tune the transport properties of molecular devices. One such method, quantum interference in cross conjugated molecules, results in the drastic but reversible reduction of the conductance in molecular devices. Quantum interference results from the wave properties of electrons and is a well-known quantum effect in mesoscopic physics.^{1–3} The ability to control quantum interference at the molecular level could improve knowledge of electron transport through molecular systems and provide novel electronic behavior of molecular junctions. Furthermore, the nanometric size of a molecular system implies large energy scales, making it possible to address quantum effects at room temperature (rt). Consequently, quantum interference in molecules has recently attracted great interest, both theoretically^{4–14} and experimentally.^{15–20}

One of the first molecular systems where these effects have been predicted is a benzene ring connected to two metallic leads in a meta configuration.^{4–6,10} Generally, such effects are predicted to occur with specific unsaturated molecules, i.e.,

cross-conjugated molecules. Such systems are composed of three unsaturated groups, two of which are conjugated to the third but not conjugated to each other.^{9,14} A recent theoretical report presents an elegant and simple graphical method to predict the occurrence of interference effects in single molecules by considering the molecular structure and its bonding to electrodes.¹² The anthraquinone (AQ) molecule, whose diazonium derivative is shown in Figure 1b (top), is of particular

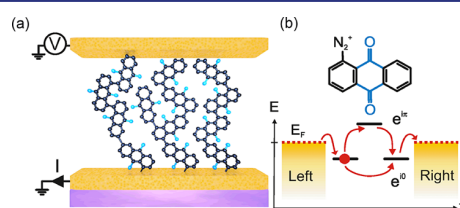


Figure 1. (a) Simplified scheme of the planar junction based on an AQ layer covalently grafted on the bottom electrode. (b) Structure of the diazonium derivative of the AQ molecule before grafting (top). Three-level scheme showing the electron pathways through the molecular orbitals interfering destructively according to ref 12 (bottom).

interest, because it is intrinsically cross-conjugated as long as contact between the bottom and top electrodes involves the two peripheral aromatic rings. Indeed, these molecules are comprised of three unsaturated rings, with the central quinone unit (blue in Figure 1b) conjugated to each of the unsaturated peripheral benzene rings, but with these two benzene rings not conjugated to each other. Quantum interference has recently been explored experimentally in AQ and related molecules^{16–20} molecular junctions.

The expected signature of quantum interference in transport through a molecule is a reduction of the transmission resulting from destructive interference, with a clear antiresonance^{9–14,17} at the energy where interference occurs. A simple model for the AQ junctions is shown in Figure 1b (bottom) representing localized molecular orbitals of the three subunits of the molecule. An electron transported from the left to the right electrode can follow two distinct paths, represented by the arrows in Figure 1b (bottom), thus leading to the destructive interference for this case. According to theory, the ideal system for observing

Received: April 10, 2013

Published: June 27, 2013

quantum interference is a single molecule junction based on a cross-conjugated system.¹² This has been demonstrated recently^{18,19} but requires the ability to realize electrodes spaced very closely together ($\sim$ nm) and bonded to opposite ends of a single molecule. Although significant progress has been made in realizing nanogaps (i.e., electromigration,^{21–23} with controllable break junctions,^{24,25} and electrochemical methods²⁶), reproducible fabrication of identical single molecule devices is still far from possible. Consequently, most experimental reports rely on statistical analysis of a large number of single molecule junctions to observed conductance differences. Recently, quantum interference effects have also been reported in systems involving more than single molecules. Guedon et al.¹⁷ observed transport measurements on metal–molecule–metal junctions consisting of $\sim$ 100 AQ molecules contacted by a conducting AFM tip. They show not only a conductance reduction at low bias but also point out that the 2D histograms of differential conductance calculated from the current voltage characteristics have a shape that is attributed to quantum interference effects.

We investigated quantum interference on AQ molecular layers embedded in large-area, CMOS compatible solid-state devices and, for the first time, found direct experimental evidence of a large quantum interference effect through measurement of the differential conductance. Our fabrication process combines diazonium electroreduction, optical lithography, and metal evaporation. We demonstrate that quantum interferences are present at rt and are enhanced as temperature is lowered for molecular films thicker than a monolayer. Furthermore, we report on the experimental signature of the electron–phonon coupling appearing at low temperature as the major source of decoherence, extinguishing interference effects. The visibility and robustness of this quantum effect on such a large area junction confirm the dominant intramolecular charge transport mechanism occurring in the molecular layer, and it paves the way for the development of practical devices based on the control of the coherent electron transport through conjugated systems and compatible with current microelectronic manufacturing.

Junctions were made using conventional fabrication techniques (see Supporting Information, SI) in cross-bar geometry.²⁷ Junction area ranges from 5×5 to $75 \times 75 \mu\text{m}^2$, with a set of larger junctions ($240 \times 500 \mu\text{m}^2$) used as control experiments and reported in SI. A schematic of the junction is shown in Figure 1a. The bottom and top electrodes are made of a 2 nm Ti/50 nm Au bilayer. The few nm Ti layers are necessary to improve Au adhesion on the Si/SiO₂ substrate and reduce diffusion of Au atoms through the molecular layer. Further details of the fabrication process are found in ref 28. The AQ layer is grafted by the electroreduction of the corresponding diazonium salt.^{29–32} This method ensures the formation of thin layers bonded covalently to the surface in a reproducible way, allowing a strong coupling to the electrode (details are found in the SI, along with an electrochemical characterization of the deposited layer leading to a surface concentration of $2.1 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$). The thickness of the molecular layer was estimated by measuring the cross section of the bottom electrode before and after grafting by AFM and profilometry,³³ resulting in a mean value of 5.0 ± 0.8 nm. By considering that the AQ length is $\sim$ 1 nm, this implies a molecular layer containing $\sim$ 5 units along the chain and is consistent with measured surface concentration. The use of ultrathin layers consisting of oligo(AQ) chains longer than the monolayer should, in theory, improve the visibility of interferences.³⁴ Indeed, authors in ref 34 showed that an increased length due to a larger number of cross-conjugated units

has a larger effect on the amplitude of the transmission dip than an increased length obtained by adding linear conjugated units to a cross-conjugated core. Transport measurements were performed at rt and in liquid helium (4 K) and consist of differential conductance curves as a function of the applied voltage ($I(V)$ and $dI/dV(V)$). A two terminal transport measurement scheme was adopted since connection line resistance is negligible with respect to the junction resistance. The conductance (dI/dV) was measured using standard lock-in techniques with $\sim$ 10 mV of excitation and a voltage bias V applied to the junction's top electrode and the bottom electrode grounded through a low impedance current amplifier. Typical current densities at 0.5 V and 4 K are in the order of 10^{-3} – $10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$.

Figure 2 shows the $I(V)$ (a) and $dI/dV(V)$ (b) curves for a $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ area junction measured at 300 K (black circles) in

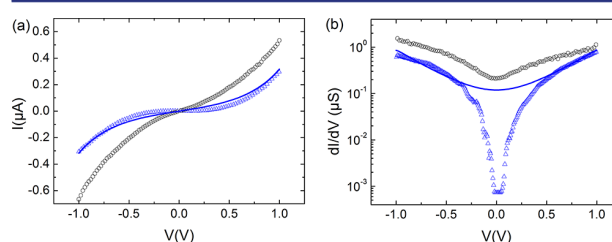


Figure 2. Measured $I(V)$ (a) and $dI/dV(V)$ (b) data for an AQ-based junction at 300 K (black circles) and 4 K (blue triangles) with an area of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. The solid blue line, showing a clear mismatch, is a fit of the data at 4 K to the Simmons model yielding 2.56 eV and 1.2 nm for the tunneling barrier and thickness, respectively.

comparison with the corresponding measurement at 4 K (blue triangles) in the case of an AQ molecular layer. Curves are plotted on a log-scale to illustrate the factor of $\sim$ 1000 change in conductance with temperature.

A suppression of the differential conductance close to zero voltage with a typical antiresonant shape and a negative curvature is evident at rt. This shape, previously reported by Guedon et al.,¹⁷ is the typical signature of quantum interference. Consequently, the conductance “dip” strongly suggests that destructive quantum interference is occurring in the large area AQ-based devices studied here. At 4 K, the amplitude of the dip in the differential conductance at 0 V increases to 3 orders of magnitude and also exhibits a factor of 10^3 increase in conductance between 0.01–1 V. Note that the conductance level of the points very close to zero bias is limited by the sensitivity of the acquisition instruments used during the measurement. The values of the tunneling barrier and thickness, 2.56 eV and 1.2 nm, obtained by fitting the data at 4 K to a coherent tunneling model based on the Simmons derivation^{35,36} (continuous blue line in Figure 2) are inconsistent with the experimental values, and we can clearly see how the resulting curve does not match the experimental result, especially close to zero bias. Coherent tunneling should produce a parabolic curve in the log plot of the differential conductance, with no marked minimum at zero bias. Such a large temperature effect in the conductance dip at low bias is thus consistent with quantum interference effects. It is explained by considering first that decoherence is reduced when the temperature is lowered¹⁹ and second that transport is sensitive to the thermal broadening of the Fermi function due to the variation in energy of the transmission function over several orders of magnitude, as

follows: Assuming transport is well described by the Landauer formalism, the current $I(V)$ depends on the product $T(E)(f_L(E,V) - f_R(E,V))$, where $T(E)$ is the transmission probability for an electron with energy E and $f_{L(R)}$ is the Fermi functions for the left (right) electrodes. Thus, if the transmission is constant or weakly dependent on the energy, the effect of the temperature through the variation of the Fermi functions is weak. But when the transmission is strongly varying at low energy, as predicted when quantum interference occurs, a large conductance variation between rt and 4 K, as those observed here, is predicted. In mesoscopic systems, conductance suppression at zero voltage can also be related to dynamic Coulomb blockade (DCB).³⁷ This effect is the result of inelastic tunneling of electrons through a tunnel junction by excitation of an electromagnetic mode in the environment. Two arguments exclude such possibility in our case: First the visibility of DCB depends on the resistive and capacitive environment of the junction which has to be well controlled. In particular the resistance in the close proximity of the tunnel junction has to be of the order of the resistance quantum ($12.9 \text{ k}\Omega$), while our connection lines are large enough to show only a few ohms resistance. Moreover the large voltage range on which conductance suppression is observed on AQ-junctions implies, according to DCB theory, very low capacitance values ($<0.1 \text{ aF}$) much lower than the capacitance of our junctions ($\sim 1 \text{ pF}$).

As a consequence, the specific behavior observed here strongly suggests that quantum interference effects are observed in large area solid-state molecular devices.

Figure 3 shows a magnified view of the $dI/dV(V)$ data in the temperature range $6 < T < 170 \text{ K}$ and in the range of $-0.3 < V <$

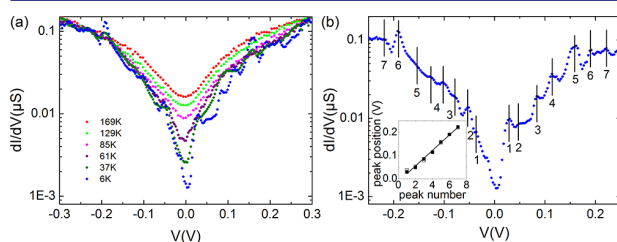


Figure 3. (a) The $dI/dV(V)$ data for an AQ junction with an area of $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ for temperatures ranging from 6–300 K (from the bottom to the top); and (b) $dI/dV(V)$ data at 6 K: numbered vertical bars indicate the position of peaks that appears symmetrically with respect to zero voltage. Inset: linear fit to peak position vs peak number.

0.3 V , which reveals the presence of reproducible oscillations in the conductance with magnitudes well above the noise level of the measurement. Such oscillations were observed in $\sim 70\%$ of the measured samples and always at low temperature and at similar bias values. Oscillations in the conductance are quite clear below 60 K, although they vanish for higher temperatures. At temperatures of $\sim 170 \text{ K}$ or higher, no oscillations occur but a definite minimum in the conductance plot is always present. The temperature behavior of our AQ based planar junction is consistent with recent experimental results obtained in mechanically controlled break junctions based on different types of conjugated systems,¹⁹ where a clear temperature dependence of the junction current was detected only in the case of molecular systems for which destructive quantum interference occurs. A qualitative interpretation of the observed oscillations is based on the framework of a recent theoretical work.³⁸ Authors of ref 38 pointed out that quantum interferences

in electron tunneling through quasidegenerate molecular states are suppressed by electron–phonon coupling, which is expected to be strong in organic systems. During tunneling electrons can lose energy by exciting a vibrational mode of the junction molecules resulting in an inelastic process. In this picture, vibrational coupling is a source of decoherence for the systems at low temperature, thus reducing interference effects. The coupling to vibrational modes is revealed by a succession of steps in the $I(V)$ characteristic of the junction at voltages given by $V_n = 2(\epsilon + n\hbar\nu)$, where ϵ is the renormalized electronic state of the molecular structure, $\hbar$ the Planck constant, ν the frequency of the vibrational mode, and n an integer. As a result, peaks in the differential conductance are expected at the same voltage values. If differential conductance oscillations are actually related to the excitation of vibrational modes, they should be symmetric with respect to zero voltage. In Figure 3b we extract the $dI/dV(V)$ measurement at low temperature (6 K) where the oscillations are most pronounced.

We numbered the peaks symmetrically with respect to zero bias in Figure 3b. If two successive peaks are associated to the same vibrational mode, their voltage separation is directly the quantity $2\hbar\nu$. From the slope of a linear fit to the peak position vs peak number shown in the inset of Figure 3b, we extract an average peak spacing of $\sim 33 \text{ meV}$. The corresponding vibrational energy is in the order of 133 cm^{-1} . Such vibrational energies have been reported in many devices based on molecular systems³⁹ and do not seem to be specific to AQ moieties. The exact attribution in terms of molecular vibration remains an open question.

We also conducted additional transport measurements on molecular junctions made with azobenzene, a linearly conjugated molecule, and using another electrode material than Au (see SI). In that case, the $dI/dV(V)$ curve has a parabola-like shape, and we observe no conductance anomaly that is related to quantum interference. Finally, we checked the reproducibility and the robustness of the QI behavior reported here. Figure 4 shows $dI/dV(V)$

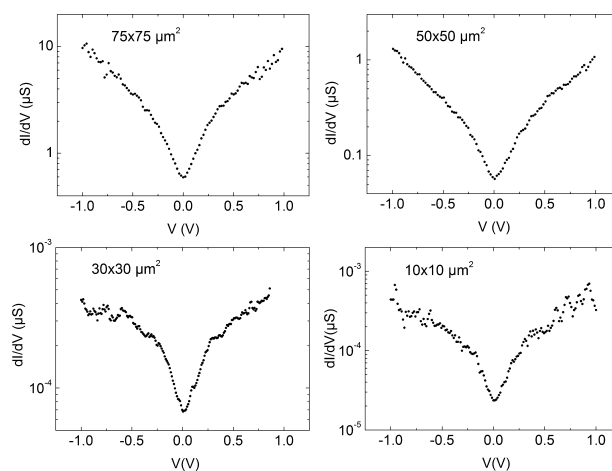


Figure 4. For four different Au/AQ/Au junctions, dI/dV measured at rt. Areas are 75×75 , 50×50 , 30×30 , and $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, respectively.

$dV(V)$ data for AQ-based junction with various areas ranging from 10×10 to $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ area at rt. The four devices show very similar behavior with a typical anti-symmetric shape and a negative curvature which is the clear signature of quantum interference. Similar results as those reported in Figure 3 for temperatures ranging from 6–300 K were observed for the four devices. Optimization of the fabrication and grafting procedure

led to a 90% yield of junctions showing such quantum interference features.

In summary, we directly measured the differential conductance of AQ-based large area planar junctions fabricated by CMOS compatible processes. Our charge transport data on cross conjugated AQ derivatives are fully consistent with destructive quantum interference. Indeed, we show that even on large area devices containing $>10^7$ molecules, the characteristic signature of quantum interference, i.e., a dip at zero bias, is present. A temperature analysis of the differential conductance dip reveals that the amplitude of the antiresonance gains 3 orders of magnitude by cooling the system to 4 K. Furthermore we report experimentally the presence of differential conductance oscillations that is attributed to electron–phonon coupling and emerge as one of the major sources of decoherence at low temperature. Moreover, the visibility and robustness of this effect on such large area junction with inherently disordered molecular layers thicker than a monolayer indicates that charge transport is mainly intramolecular.

The observation of quantum interference effects at rt in devices generated using grafting processes and fabrication techniques compatible with current microelectronic manufacturing opens the route for implementation of devices based on quantum transport at molecular level.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Grafting details and characterization data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

philippe.lafarge@univ-paris-diderot.fr

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank C. Guédon, Dr. S. J. van der Molen, and Dr. T. Markussen for helpful discussions and Dr. Haijun Yan for providing the carbon/AQ/Cu. This work is supported by ANR grant no. ANR-08-BLAN-0186-03 by C’Nano IdF, Délégation Générale de l’Armement, and Labex SEAM. Commissariat à l’investissement d’avenir and ANR are acknowledged for their financial support to labex SEAM.

■ REFERENCES

- (1) Nazarov, Y. V.; Blanter, Y. *Quantum Transport: Introduction to Nanoscience*, Cambridge University Press: Cambridge, 2009.
- (2) Webb, R. A.; Washburn, S.; Umbach, C. P.; Laibowitz, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 2696.
- (3) Stone, A. D. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 2692.
- (4) Sautet, P.; Joachim, C. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 511.
- (5) Patoux, C.; Coudret, C.; Launay, J. P.; Joachim, C.; Gourdon, Inorg. Chem. **1997**, *36*, 5037.
- (6) Stadler, R.; Ami, S.; Forshaw, M.; Joachim, C. *Nanotechnology* **2004**, *15*, S115.
- (7) Walter, D.; Neuhauser, D.; Baer, R. *Chem. Phys.* **2004**, *299*, 139.
- (8) Cardamone, D. M.; Stafford, C. A.; Mazumdar, S. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2422.
- (9) Solomon, G. C.; Andrews, D. Q.; Goldsmith, R. H.; Hansen, T.; Wasielewski, M. R.; Van Duyne, R. P.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17301.
- (10) Darau, D.; Begemann, G.; Donarini, A.; Grifoni, M. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 235404.
- (11) Solomon, G. C.; Herrmann, C.; Hansen, T.; Mujica, V.; Ratner, M. A. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 223.
- (12) Markussen, T.; Stadler, R.; Thygesen, K. S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4260.
- (13) Markussen, T.; Schiötz, J.; Thygesen, K. S. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 224104.
- (14) Solomon, G. C.; Andrews, D. Q.; Ratner, M. A. Quantum Interference in Acyclic Molecules. In *Charge and Exciton Transport through Molecular Wires*, Siebbeles, L. D. A., Grozema, F. C., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011; pp 19.
- (15) Mayor, M.; Weber, H. B.; Reichert, J.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Beckmann, D.; Fischer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5834.
- (16) Fracasso, D.; Valkenier, H.; Hummelen, J. C.; Solomon, G. C.; Chiechi, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9556.
- (17) Guédon, C. M.; Valkenier, H.; Markussen, T.; Thygesen, K. S.; Hummelen, J. C.; van der Molen, S. J. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 305.
- (18) Darwish, N.; Díez-Pérez, I.; Da Silva, P.; Tao, N.; Gooding, J. J.; Paddon-Row, M. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3203.
- (19) Ballmann, S.; Härtle, R.; Coto, P. B.; Elbing, M.; Mayor, M.; Bryce, M. R.; Thoss, M.; Weber, H. B. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 056801.
- (20) Aradhya, S. V.; Meisner, J. S.; Krikorian, M.; Ahn, S.; Parameswaran, R.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1643.
- (21) Park, H.; Lim, A. K. M.; Alivisatos, A. P.; Park, J.; McEuen, P. L. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 301.
- (22) O’Neill, K.; Osorio, E. A.; van der Zant, H. S. J. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 133109.
- (23) Mangin, A.; Anthore, A.; Della Rocca, M. L.; Boulat, E.; Lafarge, P. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 014313.
- (24) Van Ruitenbeek, J. M.; Alvarez, A.; Pineyro, I.; Grahmann, C.; Joyez, P.; Devoret, M. H.; Esteve, D.; Urbina, C. *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 108.
- (25) Kergueris, C.; Bourgoign, J. P.; Palacin, S.; Esteve, D.; Urbina, C.; Magoga, M.; Joachim, C. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12505.
- (26) (a) Janin, M.; Ghilane, J.; Randriamahazake, H.; Lacroix, J. C. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 9709. (b) Janin, M.; Ghilane, J.; Lacroix, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2108.
- (27) Sayed, S. Y.; Fereiro, J. A.; Yan, H.; McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 11498.
- (28) Martin, P.; Della Rocca, M. L.; Anthore, A.; Lafarge, P.; Lacroix, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 154.
- (29) Kullapere, M.; Marandi, M.; Sammelselg, V.; Menezes, H. A.; Maia, G.; Tammeveski, K. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 405.
- (30) Bousquet, A.; Ceccato, M.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *Langmuir* **2012**, *28*, 1267. Stockhausen, V.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippé-Allard, G.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14920.
- (31) Stockhausen, V.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippé-Allard, G.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14920.
- (32) Santos, L.; Ghilane, J.; Martin, P.; Lacaze, P. C.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1690.
- (33) Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3837.
- (34) Andrews, D. Q.; Solomon, G. C.; Van Duyne, R. P.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17309.
- (35) Simmons, J. G. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793.
- (36) Stratton, R. J. *Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 1177.
- (37) Ingold, G. L.; Nazarov, Y. V. In *Single Charge Tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*; Grabert, H., Devoret, M. H., Eds.; Plenum Press: New York, 1992.
- (38) Härtle, R.; Butzin, M.; Rubio-Pons, O.; Thoss, M. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 046802.
- (39) Osorio, E. A.; O’Neill, K.; Stühr-Hansen, N.; Nielsen, O. F.; Bjørnholm, T.; van der Zant, H. S. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 281.

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Probing electron-phonon excitations in molecular junctions by quantum interference

C. Bessis¹, M. L. Della Rocca¹, C. Barraud¹, P. Martin², J. C. Lacroix², T. Markussen³ & P. Lafarge¹

Received: 27 October 2015

Accepted: 12 January 2016

Published: 11 February 2016

Electron-phonon coupling is a fundamental inelastic interaction in condensed matter and in molecules. Here we probe phonon excitations using quantum interference in electron transport occurring in short chains of anthraquinone based molecular junctions. By studying the dependence of molecular junction's conductance as a function of bias voltage and temperature, we show that inelastic scattering of electrons by phonons can be detected as features in conductance resulting from quenching of quantum interference. Our results are in agreement with density functional theory calculations and are well described by a generic two-site model in the framework of non-equilibrium Green's functions formalism. The importance of the observed inelastic contribution to the current opens up new ways for exploring coherent electron transport through molecular devices.

Interaction between electrons and phonons (el-ph) is an ubiquitous process with fundamental as well as practical importance in systems ranging from superconductors to power dissipation in electronic devices. Molecular junctions are ideal test systems for studying el-ph interaction, since the influence from individual vibrational modes with well-defined energies can be observed in the current running through the device. However the inelastic signal from el-ph interaction is usually small compared to the elastic (non-interacting) contribution to the current. In certain molecules, the elastic current is dramatically suppressed due to destructive quantum interference, as recently demonstrated experimentally and theoretically for e.g. anthraquinone (AQ) based molecular junctions^{1–9}. The quantum interference (QI) transport regime is achieved whenever two molecular orbitals coupled to a metal lead contribute simultaneously to charge transport, then multiple orbital pathways can interfere destructively^{10–14}. In molecules showing QI effect, it has theoretically been predicted that the inelastic contribution to the current can be very significant and may even exceed the elastic part. While single-molecule measurements are challenging for molecules with QI effect since the current signal is close to the typical noise limit in such experiments^{3,4}, junctions containing a layer of molecules do not suffer from this problem. Furthermore, a thorough study of the el-ph interaction requires the ability to control the temperature. Despite many theoretical works^{15–18} and one experimental result obtained in a slightly different regime¹⁹, the influence of electron-phonon interaction on quantum interference has not been clearly addressed experimentally. Besides, the experimental investigation of the low temperature and low energy behavior of quantum interference is lacking.

In this work we present measurements of short chains of anthraquinone based molecular layers, showing QI effect, embedded in solid-state devices. We realize highly controlled current and conductance measurements of such junctions in a large voltage range and with temperatures varying from 10 to 300 K. We are hereby able to use the QI effect in the AQ layer to study the el-ph interaction by measuring very large inelastic signals, in agreement with theoretical predictions^{15,18}. Our experiments further show that the QI effect clearly remains visible even in the presence of el-ph interaction. Inelastic processes are revealed by the temperature dependence of the zero bias conductance and by the voltage dependence of conductance at low bias and low temperature. Here, we found that many phonon modes with characteristic energies ranging from 5 meV to 200 meV are activated in the molecular layer. Experimental data can be described by considering interacting quantum transport for electrons^{15,20,21}. Data analysis is developed by using a generic two-site model^{12,14}, supported also by DFT calculations. Within the model the electronic transmission function is calculated by the non-equilibrium Green function formalism (NEGF).

¹Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, MPQ, UMR 7162, CNRS, 75205 Paris Cedex 13, France. ²Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086, CNRS, 15 rue J.-A. de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France.

³QuantumWise A/S, Fruebjergvej 3, Box 4, DK-2100 Copenhagen, Denmark. Correspondence and requests for materials should be addressed to M.L.D.R. (email: maria-luisa.della-rocca@univ-paris-diderot.fr)

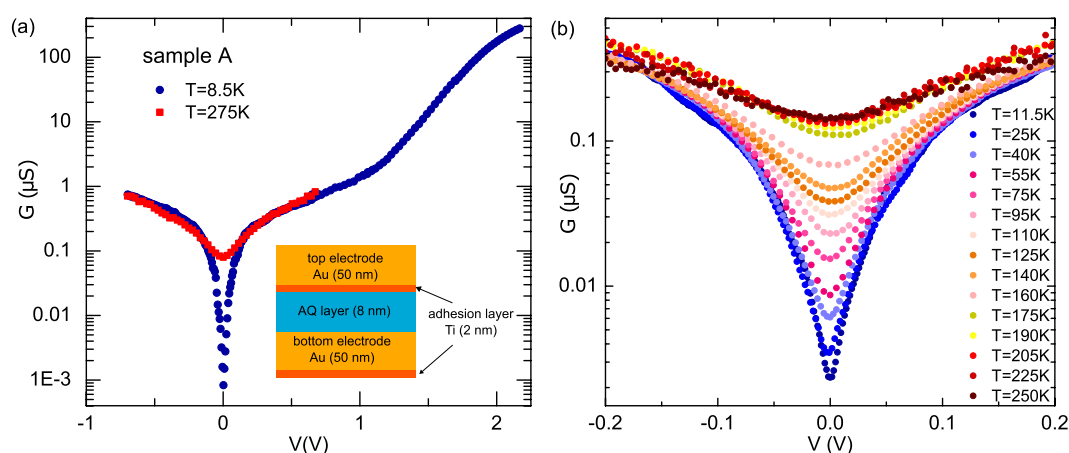


Figure 1. Voltage and temperature dependence of the junction conductance. (a) Measured conductance $G(V)$ of an AQ-based junction with an area of $50 \times 50 \mu m^2$ at 8.5 K (blue dots) and 275 K (red squares). Inset: schematic of an AQ-based junction with the AQ layer covalently grafted on the Au bottom electrode. (b) $G(V)$ data for the same junction for temperatures ranging from 11.5 K to 250 K, in the voltage interval $(-0.2 V, 0.2 V)$.

Such approach captures the effect of quantum interference and allows an easy integration of the inelastic contribution to transport due to el-ph coupling¹⁵.

Results

Sample and measurement set-up. Junctions were made in a cross-bar geometry by embedding a ~ 8 nm-thick AQ grafted molecular layer between two metallic electrodes made of a Ti(2 nm)/Au(50 nm) bilayer^{8,22}. Details on the sample fabrication and the electrochemical grafting of the AQ molecular layer are given in the Methods section. A sketch of an AQ-based junction with the AQ layer covalently grafted on the Au bottom electrode is given in the inset of Fig. 1(a). Even though the exact number of AQ units forming chains in the junction is unknown, an upper limit can be estimated by means of AFM thickness measurements. We found an AQ layer thickness of ~ 8 nm and by considering a typical dimension of ~ 1 nm for the single molecule, this implies a molecular layer containing at least 8 units along the chains. Samples were characterized by measuring simultaneously the current I and the differential conductance $G = dI/dV$ as a function of the applied voltage V using a low noise current amplifier and a standard homodyne detection at different temperatures ranging from 8.5 K to 275 K. A two probes measurement setup is used, the junction resistance ($\sim M\Omega$) being much higher than the characteristic impedance of the connection lines ($\sim 50\Omega$). We present here results obtained on three different samples, hereafter referred to as A, B and C.

Conductance of molecular junctions. Figure 1(a) shows the conductance of sample A in a large voltage range at $T = 8.5$ K (blue dots) and $T = 275$ K (red squares). Systematically at ± 2 V junctions become short circuits. The curve at $T = 275$ K reveals that temperature affects only the low voltage conductance. In the whole explored voltage range at low temperature the conductance changes remarkably by more than five orders of magnitude, showing a pronounced anti-resonance at low bias, a monotonic increase throughout the voltage range and a broad resonance at higher voltages. The zero bias anti-resonance is the characteristic signature of destructive quantum interference expected for AQ molecules⁸. Figure 1(b) shows the strong temperature dependence of the low voltage conductance for temperatures between 11.5 K and 250 K. This behavior is not consistent with charge transport mechanism based on quantum tunneling as described by e.g. the Simmons model²³. Approaching room temperature the zero bias anomaly is reduced but still visible. This is the characteristic trend of all the analyzed samples. In Fig. 2(a,d,g), the $G(V)$ curve (black lines) is shown for the three samples at the lowest measured temperature in the voltage range $(-0.2 V, 0.2 V)$. Conductance features distributed around zero voltage (as indicated by the vertical arrows) are clearly visible. In the following we show that these features are due to electron-phonon interaction and that the temperature dependence of the conductance originates from a combination of the broadening of the Fermi Dirac distribution functions and thermal excitations of vibrational degrees of freedom. Conductance features are better emphasized by the second derivative of the current with respect to the voltage d^2I/dV^2 which is numerically calculated and plotted as a function of the applied voltage in Fig. 2(c,f,i) (black lines) after renormalization to dI/dV . The conductance features appear as well defined peaks. The temperature dependence of the zero bias conductance is plotted in Fig. 2(b,e,h) (black dots) for the three samples. Note that a conductance jump is present at $T \sim 170$ K on all the samples and can be related to thermally activated structural conformational changes²⁴. The conductance jump for sample A is visible also on Fig. 1(b). We note that, even though a structural change has occurred in the molecular layer, the general shape of the curve keeps showing a well-defined minimum even at $T > 170$ K, revealing further the robustness of the QI effect. Anyway for data analysis we focus on experimental measurements realized at $T < 170$ K, where the $G(0)$ vs T curves show an almost parabolic behavior.

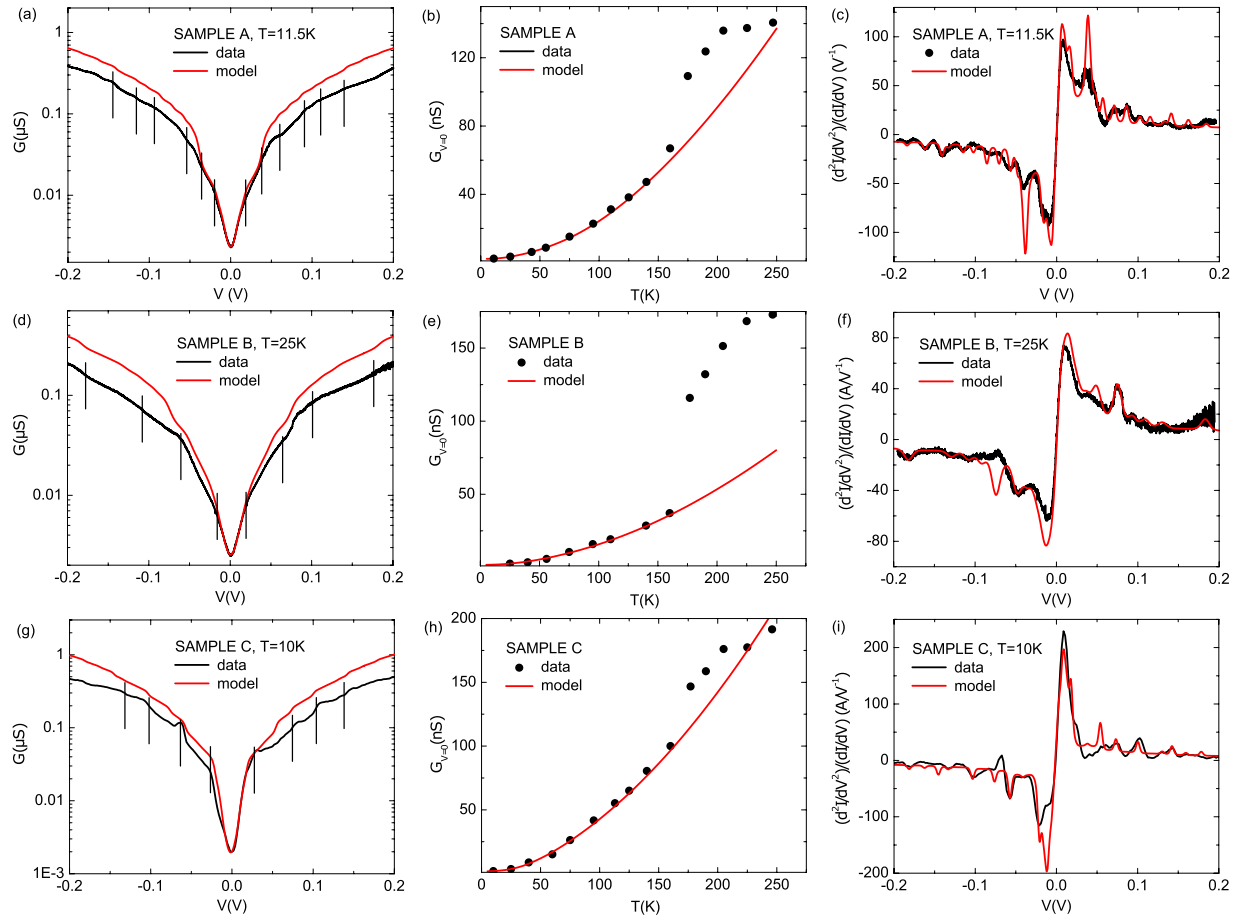


Figure 2. Data analysis of the voltage and temperature conductance dependences in the framework of the two-site model including el-ph interaction. (left) Measured conductance of sample A (a), B (d) and C (g) (black lines) at $T = 11.5$ K, $T = 25$ K and $T = 10$ K respectively. Vertical lines indicate conductance features symmetrically distributed around zero voltage. (center) Temperature dependence of the zero bias conductance $G_{V=0}(T)$ for sample A (b), B (e) and C (h) (black dots). A conductance jump is always present at $T \sim 170$ K, as a consequence we discard data for $T > 160$ K. (right) Numerically calculated d^2I/dV^2 normalized to dI/dV for sample A (c), B (f) and C (i) (black lines) emphasizing the conductance features as extremely marked peaks. Data in panels (a,b) for sample A, (d,e) for sample B and (g,h) for sample C are fitted simultaneously in the framework of the two-site model including el-ph interaction (solid red line).

Calculation of the electronic transmission function for an AQ chain. To better understand quantum interference in AQ layer, we perform density functional theory (DFT) calculations on AQ chains. Figure 3 shows the transmission function calculated for chains of four AQ molecules (Fig. 3(a)) and eight AQ molecules (Fig. 3(b)). We model the electrode-molecule coupling using a wide-band approximation. This further allows us to differentiate between π and σ -contributions to the transport. Transport calculations using a fully atomistic description of the electrodes support the use of the simple wide-band model (see Supplementary Information).

We calculate the Hamiltonian and overlap matrices for an isolated molecule using the ATK package²⁵. When considering only electrode coupling to π -type states (red curves), the transmission function shows a clear reduction over several orders of magnitude, signature of the destructive QI effect. By adding the σ -states (black curves in Fig. 3(a)), such transmission suppression becomes less pronounced for increasing electrode- σ coupling but the QI effect remains evident. Importantly, we find that the transmission function (for pure π coupling) for a chain of 4-AQs (a) is essentially the same as the transmission obtained for a 8-AQ chain (b). Similar correspondence is found when the σ coupling is included. This indicates that the electron transport across the AQ layer is relatively insensitive to the exact number of AQ molecules in the chain.

The simplest model capturing the quantum interference effect in molecular junctions is a “two-site” model introduced in refs 12,14. In this model (Fig. 3(d)), site 1 with energy ϵ_1 is coupled with a coupling constant γ to the right and left electrodes, while site 2 of energy ϵ_2 is fully decoupled from the electrodes and coupled by a coupling constant t to the first site. The model well reproduces a node in the electronic transmission function¹² but also well describes a parabolic behavior of the zero bias conductance as a function of temperature¹⁵, as we observe.

In Fig. 3(b) we plot together with the DFT result for a 8-AQ chain, the transmission from a two-site model with parameters $\epsilon_1 = \epsilon_2 = -0.52$ eV, $\gamma = 0.025$ eV and $t = -1.4$ eV. In an energy range of ± 0.4 eV around the

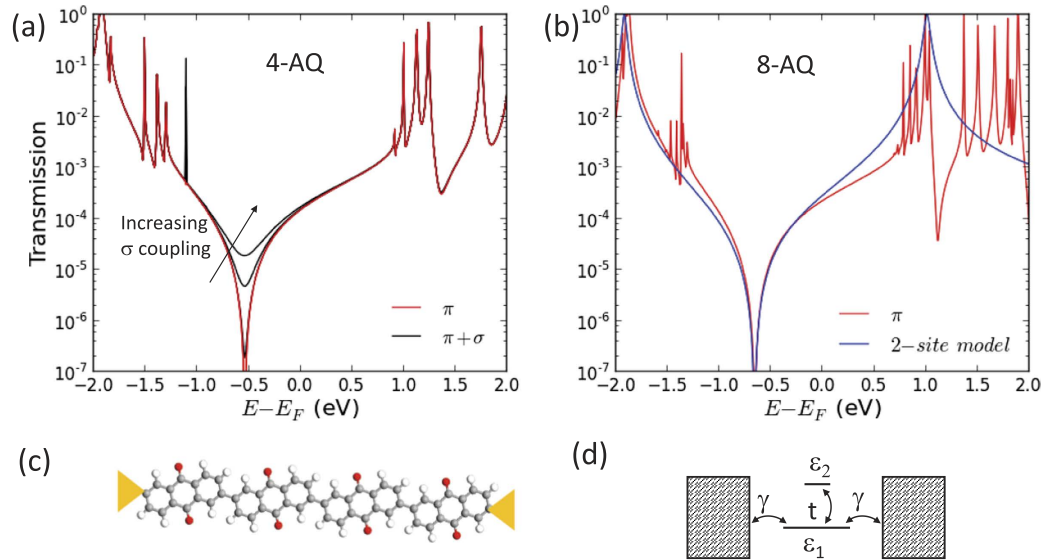


Figure 3. DFT transmission function for AQ based molecular chains. DFT calculated transmission function for a 4-AQ chain (a) and a 8-AQ chain (b) by considering only π states contribution (solid red curves) and $\sigma + \pi$ contribution (black curves) with different σ coupling to the electrodes. The molecules are coupled to wide-band electrodes at the sites indicated in panel (c) in the 4-AQ case. In panel (b) we also show the transmission function for a simple two-site model illustrated in panel (d) with parameters fitted to reproduce the DFT result. Close to the transmission dip, the DFT transmission is well reproduced by a two-site model.

QI transmission dip, the DFT result is well reproduced. This good agreement supports the use of a two-site model for describing charge transport through molecular chains with more than one AQ unit. We cannot rigorously extend the validity of the model to our molecular junctions. Anyway the presented calculations support its use as an empirical model able to reproduce the characteristic signature of QI effect, namely the electronic transmission function suppression, and to include easily the contribution due to el-ph interaction. In the following we present a quantitative analysis of our experimental data by using this theoretical description and we include the contribution of el-ph interaction to the conductance following ref. 15. Finally, to take into account the large area of our junctions the calculated conductance is multiplied by a scaling factor.

Two site model and el-ph interaction. The total current for an interacting electron system is calculated using the Meir-Wingreen formula²⁰. We consider a symmetric junction described in the framework of a two-site model and we apply a lowest order expansion (LOE)^{15,21}. In LOE, the current is expressed as $I_{tot}(V) = I_{el}(V) + \sum_{\lambda} I_{in}(V, \lambda)$, where $I_{el}(V)$ is the purely coherent elastic term given by the Landauer-Büttiker formula²⁶ and $\sum_{\lambda} I_{in}(V, \lambda)$ is the sum over the inelastic contributions related to each phonon mode indexed by λ with energy $\hbar\omega_{\lambda}$ ²¹. The term $I_{in}(V, \lambda)$ is given by

$$I_{in}(V, \lambda) = I_{\lambda}(V, T, \langle n_{\lambda} \rangle) \times \text{Tr} \left[\mathbf{G}_0^a \mathbf{T}_L \mathbf{G}_0^r \left\{ \mathbf{M}^{\lambda} \mathbf{A}_{0,R} \mathbf{M}^{\lambda} + \frac{i}{2} (\mathbf{\Gamma}_R \mathbf{G}_0^a \mathbf{M}^{\lambda} \mathbf{A}_0 \mathbf{M}^{\lambda} - h.c.) \right\} \right] \quad (1)$$

where

$$I_{\lambda} = \frac{e}{\pi \hbar} \left(2eV \langle n_{\lambda} \rangle + \frac{\hbar\omega_{\lambda} - eV}{e^{\beta(\hbar\omega_{\lambda} - eV)} - 1} - \frac{\hbar\omega_{\lambda} + eV}{e^{\beta(\hbar\omega_{\lambda} + eV)} - 1} \right) \quad (2)$$

with e the elementary charge and $\beta = \frac{1}{k_B T}$, with k_B the Boltzmann constant. Here $\mathbf{G}_0^{a(r)}$ refers to the advanced (retarded) Green function without el-ph coupling, $\mathbf{\Gamma}_{L(R)}$ is the left (right) coupling matrix, $\langle n_{\lambda} \rangle$ is the Bose-Einstein distribution for the phonon mode λ , $\mathbf{A}_0 = i(\mathbf{G}_0^r - \mathbf{G}_0^a)$ and $\mathbf{A}_{0,R} = \mathbf{G}_0^r \mathbf{\Gamma}_R \mathbf{G}_0^a$. Finally $\mathbf{M}^{\lambda}$ is the el-ph coupling matrix with elements m_{λ} . The LOE is valid when electronic Green's functions vary slowly around the Fermi energy E_F on the energy scale of the phonon energy.

Each time the voltage $V \geq \hbar\omega_{\lambda}$, an incoming electron can scatter inelastically by emitting a phonon and a new inelastic transport channel is opened leading to a step in the conductance. The amplitude of the conductance steps depends on the el-ph coupling of the particular excited phonon mode. At higher temperature steps are smeared out. The zero bias conductance is also affected by the el-ph interaction especially at higher temperature where electrons are thermally excited. In the model calculations, the inelastic contribution to the current can be larger than the elastic one in particular close to the conductance steps.

On the basis of the described approach we fit simultaneously the $G(V)$ data at the lowest measured temperature and the $G(T)$ data at $V = 0$ to a two-site model with interaction. Results for the three samples are shown as

BIBLIOGRAPHY

- [1] Della Rocca, M. L., Aprili, M., Kontos, T., Gomez, A., and Spathis, P., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 197003.
- [2] Della Rocca, M. L. et al., Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 127005.
- [3] Mangin, A., Anthore, A., Della Rocca, M. L., Boulat, E., and Lafarge, P., Phys. Rev. B **80** (2009) 235432.
- [4] Petit, P., Anthore, A., Della Rocca, M. L., and Lafarge, P., J. Appl. Phys. **109** (2011) 014307.
- [5] Mangin, A., Anthore, A., Della Rocca, M. L., Boulat, E., and Lafarge, P., J. Appl. Phys. **105** (2009).
- [6] Petit, P., Feuillet-Palma, C., Della Rocca, M. L., and Lafarge, P., Phys. Rev. B **89** (2014) 115432.
- [7] Martin, P., Della Rocca, M. L., Anthore, A., Lafarge, P., and Lacroix, J.-C., J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 154.
- [8] Yan, H. et al., Proceedings of the National Academy of Sciences **110** (2013) 5326.
- [9] Rabache, V. et al., J. Am. Chem. Soc. **135** (2013) 10218.
- [10] Bessis, C. et al., Sci. Rep. **6** (2016) 20899.
- [11] Salhani, C. et al., submitted to Phy. Rev. B .
- [12] Aviram, A. and Ratner, M. A., Chem. Phys. Lett. **29** (1974) 277.
- [13] Ratner, M., Nat. Nanotech. **8** (2013) 378.
- [14] Xu, B. and Tao, N. J., Science **301** (2003) 1221.
- [15] Reed, M. A., Zhou, C., Muller, C. J., Burgin, T. P., and Tour, J. M., Science **278** (1997) 252.
- [16] Park, H. et al., Nature **407** (2000) 57.
- [17] Park, J. et al., Nature **417** (2002) 722.

-
- [18] Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R., and Park, H., *Nature* **417** (2002) 725.
 - [19] Roch, N., Florens, S., Costi, T. A., Wernsdorfer, W., and Balestro, F., *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 197202.
 - [20] Roch, N., Florens, S., Bouchiat, V., Wernsdorfer, W., and Balestro, F., *Nature* **453** (2008) 633.
 - [21] Xiang, L. et al., *Nat. Chem.* **7** (2015) 221.
 - [22] Dell, E. J., Capozzi, B., Xia, J., Venkataraman, L., and Campos, L. M., *Nat. Chem.* **7** (2015) 209.
 - [23] Su, T. A., Li, H., Steigerwald, M. L., Venkataraman, L., and Nuckolls, C., *Nat. Chem.* **7** (2015) 215.
 - [24] Perrin, M. L. et al., *Nat. Nanotech.* **9** (2014) 830.
 - [25] Park, H., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P., Park, J., and McEuen, P. L., *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 301.
 - [26] Ho, P. S. and Kwok, T., *Rep. Prog. Phys.* **52** (1989) 301.
 - [27] Trouwborst, M. L., van der Molen, S. J., and van Wees, B. J., *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 114316.
 - [28] Sordan, R., Balasubramanian, K., Burghard, M., and Kern, K., *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 013106.
 - [29] Strachan, D. et al., *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 043109.
 - [30] Krans, J. M., van Ruitenbeek, J. M., Fisun, V. V., Yanson, I. K., and de Jongh, L. J., *Nature* **375** (1995) 767.
 - [31] Landman, U., Luedtke, W. D., Salisbury, B. E., and Whetten, R. L., *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 1362.
 - [32] Stratton, R., *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 1177.
 - [33] Simmons, J. G., *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1793.
 - [34] Fowler, R. H. and Nordheim, L., *Proc. R. Soc. A* **119** (1928) 173.
 - [35] Hartman, T. E., *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 3283.
 - [36] Beebe, J. M., Kim, B., Gadzuk, J. W., Daniel Frisbie, C., and Kushmerick, J. G., *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 026801.
 - [37] Gundlach, K. and Simmons, J., *Thin Solid Films* **4** (1969) 61.
 - [38] Blanter, Y. and Büttiker, M., *Phys. Rep.* **336** (2000) 1.

- [39] Lambert, M. F., Goffman, M. F., Bourgoin, J. P., and Hesto, P., *Nanotechnology* **14** (2003) 772.
- [40] Olesen, L. et al., *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1485.
- [41] Payne, M. and Inkson, J., *Surf. Sci.* **159** (1985) 485.
- [42] Anufriev, G., Boltenkov, B., and Ryabinkov, A., *Tech. Phys.* **51** (2006) 100.
- [43] Abellán, J., Chicón, R., and Arenas, A., *Surf. Sci.* **418** (1998) 493.
- [44] Hugelmann, M. and Schindler, W., *Surf. Sci.* **541** (2003) L643 .
- [45] Woo, D.-H. et al., *Surf. Sci.* **601** (2007) 1554 .
- [46] Meepagala, S. C. and Real, F., *Phys. Rev. B* **49** (1994) 10761.
- [47] Schmickler, W., *Surf. Sci.* **335** (1995) 416.
- [48] Benjamin, I., Evans, D., and Nitzan, A., *J. Chem. Phys.* **106** (1997).
- [49] Renzi, V. D., *Surf. Sci.* **603** (2009) 1518 .
- [50] Kawakubo, T., Saito, Y., Miyamoto, N., Nakane, H., and Adachi, H., Remarkably low value of work function on w (100) produced by y-o composite layer, in *Vacuum Microelectronics Conference, 2003.*, pages 117–118, 2003.
- [51] Bagus, P. S., Käfer, D., Witte, G., and Wöll, C., *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 126101.
- [52] Schuster, R., Barth, J., Wintterlin, J., Behm, R., and Ertl, G., *Ultramicroscopy* **42–44, Part 1** (1992) 533 .
- [53] Akkermans, E. and Montambaux, G., *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, EDP Sciences/CNRS Éditions, 1994.
- [54] Altshuler, B., Lee, P., and Webb, R., editors, volume 30, Elsevier, 1991.
- [55] Bouchiat, H., Experimental signatures of phase coherence transport, in *Les Houches Summer School*, edited by Akkermans, E., Montambaux, G., Pichard, J.-L., and Zinn-Justin, J., Elsevier, 1994.
- [56] Umbach, C. P., Washburn, S., Laibowitz, R. B., and Webb, R. A., *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4048.
- [57] Lee, P. A. and Stone, A. D., *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1622.
- [58] Lee, P. A., Stone, A. D., and Fukuyama, H., *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1039.
- [59] Licini, J. C., Bishop, D. J., Kastner, M. A., and Melngailis, J., *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2987.
- [60] Wheeler, R., Choi, K., and Wisniew, R., *Surf. Sci.* **142** (1984) 19.
- [61] Skocpol, W. et al., *Surf. Sci.* **142** (1984) 14.

- [62] Edwards, J. T. and Thouless, D. J., J. Phys. C **5** (1972) 807.
- [63] van Oudenaarden, A., Devoret, M. H., Visscher, E. H., Nazarov, Y. V., and Mooij, J. E., Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3539.
- [64] van Oudenaarden, A., Nazarov, Y. V., and Mooij, J. E., Phys. Rev. B **57** (1998) 8816.
- [65] van Oudenaarden, A., Devoret, M. H., Nazarov, Y. V., and Mooij, J. E., Nature **391** (1998) 768.
- [66] Nazarov, Y. V., Phys. Rev. B **47** (1993) 2768.
- [67] Ludoph, B. and Van Ruitenbeek, J., Phys. Rev. B **61** (2000) 2273.
- [68] Ludoph, B., Devoret, M., Esteve, D., Urbina, C., and Van Ruitenbeek, J., Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1530.
- [69] Ralph, D. C., Ralls, K. S., and Buhrman, R. A., Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 986.
- [70] Nazarov, Y. V., Physica B: Condens. Matt. **189** (1993) 57.
- [71] Thouless, D. J., Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 1167.
- [72] Holweg, P. A. M., Caro, J., Verbruggen, A. H., and Radelaar, S., Phys. Rev. B **48** (1993) 2479.
- [73] Holweg, P. A. M. et al., Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2549.
- [74] Maslov, D. L., Barnes, C., and Kirczenow, G., Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1984.
- [75] Scheer, E. et al., Nature **394** (1998) 154.
- [76] O'Neill, K., Osorio, E. A., and van der Zant, H. S. J., Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 133109.
- [77] Joyez, P. and Esteve, D., Phys. Rev. B **56** (1997) 1848.
- [78] Goldhaber-Gordon, D. et al., Nature **391** (1998) 156.
- [79] Goldhaber-Gordon, D. et al., Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5225.
- [80] Cronenwett, S. M., Oosterkamp, T. H., and Kouwenhoven, L. P., Science **281** (1998) 540.
- [81] Jeong, H., Chang, A. M., and Melloch, M. R., Science **293** (2001) 2221.
- [82] Simmel, F., Blick, R. H., Kotthaus, J. P., Wegscheider, W., and Bichler, M., Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 804.
- [83] Pustilnik, M. and Glazman, L., J. Phys. Condens. Mat. **16** (2004) R513.
- [84] Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R., and Park, H., Nature **417** (2002) 725.
- [85] Yu, L. H. and Natelson, D., Nano Lett. **4** (2004) 79.
- [86] Yu, L. H. et al., Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 256803.

- [87] Scott, G. D., Natelson, D., Kirchner, S., and Muñoz, E., Phys. Rev. B **87** (2013) 241104.
- [88] Scott, G. D. and Natelson, D., ACS Nano **4** (2010) 3560.
- [89] Scott, G. D., Natelson, D., Kirchner, S., and Muñoz, E., Phys. Rev. B **87** (2013) 241104.
- [90] Ferrier, M., Kasumov, A., Deblock, R., Guéron, S., and Bouchiat, H., C. R. Phys. **10** (2009) 252.
- [91] Pasupathy, A. N. et al., Science **306** (2004) 86.
- [92] Nygård, J., Cobden, D. H., and Lindelof, P. E., Nature **408** (2000) 342.
- [93] Babić, B., Kontos, T., and Schönenberger, C., Phys. Rev. B **70** (2004) 235419.
- [94] Sapmaz, S. et al., Phys. Rev. B **71** (2005) 153402.
- [95] Makarovski, A., Liu, J., and Finkelstein, G., Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 066801.
- [96] Holm, J. V. et al., Phys. Rev. B **77** (2008) 161406.
- [97] Delattre, T. et al., Nat. Phys. **5** (2009) 208.
- [98] Cleuziou, J. P., N'Guyen, N. V., Florens, S., and Wernsdorfer, W., Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 136803.
- [99] Laird, E. A. et al., Rev. Mod. Phys. **87** (2015) 703.
- [100] Schiller, A. and Hershfield, S., Phys. Rev. B **51** (1995) 12896.
- [101] Grobis, M., Rau, I. G., Potok, R. M., Shtrikman, H., and Goldhaber-Gordon, D., Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 246601.
- [102] Scott, G. D., Keane, Z. K., Cizek, J. W., Tour, J. M., and Natelson, D., Phys. Rev. B **79** (2009) 165413.
- [103] Kretinin, A. V. et al., Phys. Rev. B **84** (2011) 245316.
- [104] Jarillo-Herrero, P., Sapmaz, S., Dekker, C., Kouwenhoven, L., and van der Zant, H., Nature **429** (2004) 389.
- [105] Jarillo-Herrero, P. et al., Nature **434** (2005) 484.
- [106] Jarillo-Herrero, P. et al., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 156802.
- [107] Lim, J. S., Choi, M.-S., Choi, M. Y., López, R., and Aguado, R., Phys. Rev. B **74** (2006) 205119.
- [108] Choi, M.-S., López, R., and Aguado, R., Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 067204.
- [109] Büsser, C. A. and Martins, G. B., Phys. Rev. B **75** (2007) 045406.
- [110] Büsser, C. A. et al., Phys. Rev. B **83** (2011) 125404.
- [111] Sasaki, S. et al., Nature **405** (2000) 764.

- [112] Izumida, W., Sakai, O., and Tarucha, S., Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 216803.
- [113] Sasaki, S., Amaha, S., Asakawa, N., Eto, M., and Tarucha, S., Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 017205.
- [114] Makarovski, A., Zhukov, A., Liu, J., and Finkelstein, G., Phys. Rev. B **75** (2007) 241407.
- [115] Nozieres, P. and Blandin, A., J. Physique **41** (1980) 193.
- [116] Oreg, Y. and Goldhaber-Gordon, D., Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 136602.
- [117] Potok, R. M., Rau, I. G., Shtrikman, H., Oreg, Y., and Goldhaber-Gordon, D., Nature **446** (2007) 167.
- [118] Glazman, L. and Raikh, M., JETP lett. **47** (1988) 105.
- [119] Iftikhar, Z. et al., Nature **526** (2015) 233.
- [120] Posazhennikova, A., Bayani, B., and Coleman, P., Phys. Rev. B **75** (2007) 245329.
- [121] Pustilnik, M. and Glazman, L. I., Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 216601.
- [122] Pustilnik, M., Avishai, Y., and Kikoin, K., Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 1756.
- [123] Hofstetter, W. and Zarand, G., Phys. Rev. B **69** (2004) 235301.
- [124] Hofstetter, W. and Schoeller, H., Phys. Rev. Lett. **88** (2001) 016803.
- [125] Chung, C.-H., Zarand, G., and Wölfle, P., Phys. Rev. B **77** (2008) 035120.
- [126] Posazhennikova, A. and Coleman, P., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 036802.
- [127] van der Wiel, W. G. et al., Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 126803.
- [128] Granger, G., Kastner, M. A., Radu, I., Hanson, M. P., and Gossard, A. C., Phys. Rev. B **72** (2005) 165309.
- [129] Liang, W., Bockrath, M., and Park, H., Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 126801.
- [130] Schmid, J., Weis, J., Eberl, K., and v. Klitzing, K., Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5824.
- [131] Kogan, A., Granger, G., Kastner, M. A., Goldhaber-Gordon, D., and Shtrikman, H., Phys. Rev. B **67** (2003) 113309.
- [132] Quay, C. H. L. et al., Phys. Rev. B **76** (2007) 245311.
- [133] Roch, N. et al., Phys. Status Solidi B **245** (2008) 1994.
- [134] Roch, N., Florens, S., Costi, T. A., Wernsdorfer, W., and Balestro, F., Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 197202.
- [135] Parks, J. J. et al., Science **328** (2010) 1370.
- [136] Roch, N., Florens, S., Bouchiat, V., Wernsdorfer, W., and Balestro, F., Nature **453** (2008) 633.

-
- [137] Thimm, W. B., Kroha, J., and von Delft, J., Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 2143.
- [138] Bomze, Y. et al., Phys. Rev. B **82** (2010) 161411.
- [139] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M., and Dai, H., Nature **424** (2003) 654.
- [140] Grove-Rasmussen, K., Jørgensen, H., and Lindelof, P., Physica E **40** (2007) 92.
- [141] Heinze, S. et al., Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 106801.
- [142] Park, J. et al., Nature **417** (2002) 722.
- [143] Osorio, E. A. et al., Nano Lett. **7** (2007) 3336.
- [144] Sela, E. and Malecki, J., Phys. Rev. B **80** (2009) 233103.
- [145] Tao, N. J., Nat. Nanotech. **1** (2006) 173.
- [146] Batra, A. et al., Nano Letters **13** (2013) 6233.
- [147] Smaali, K. et al., ACS Nano **4** (2010) 2411.
- [148] Mannini, M. et al., Nat. Mater. **8** (2009) 194.
- [149] Barraud, C. et al., Nat. Phys. **6** (2010) 615.
- [150] McCreery, R. L. and Bergren, A. J., Adv. Mater. **21** (2009) 4303.
- [151] Vuillaume, D., C. R. Phys. **9** (2008) 78 .
- [152] Chabiny, M. L. et al., J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 11730.
- [153] Stewart, D. R. et al., Nano Lett. **4** (2004) 133.
- [154] Engelkes, V. B., Beebe, J. M., , and Frisbie, C. D., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 14287.
- [155] Selzer, Y. et al., Nano Lett. **5** (2005) 61.
- [156] Aswal, D., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J., and Vuillaume, D., Small **1** (2005) 725.
- [157] Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V., and Vuillaume, D., Nanotech. **16** (2005) 3064.
- [158] Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., de Leeuw, D. M., and de Boer, B., Nature **441** (2006) 69.
- [159] Chen, X. et al., J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 8166.
- [160] Luo, L. et al., J. Phys. Chem. C **115** (2011) 19955.
- [161] Lefèvre, X. et al., J. Phys. Chem. C **119** (2015) 5703.
- [162] Weiss, E. A. et al., J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 4336.
- [163] Nijhuis, C. A., Reus, W. F., Barber, J. R., Dickey, M. D., and Whitesides, G. M., Nano Lett. **10** (2010) 3611.

-
- [164] Chiechi, R., Weiss, E., Dickey, M., and Whitesides, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 142.
- [165] Tran, T. K. et al., *Adv. Mater.* **25** (2013) 427.
- [166] Ru, J., Szeto, B., Bonifas, A., and McCreery, R. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** (2010) 3693.
- [167] Bonifas, A. P. and McCreery, R. L., *Nat. Nanotech.* **5** (2010) 612.
- [168] Bergren, A. J., McCreery, R. L., Stoyanov, S. R., Gusarov, S., and Kovalenko, A., *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 15806.
- [169] Belanger, D. and Pinson, J., *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3995.
- [170] Mahouche-Chergui, S., Gam-Derouich, S., Mangeney, C., and Chehimi, M. M., *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 4143.
- [171] Kumar, R., Yan, H., McCreery, R. L., and Bergren, A. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 14318.
- [172] Anariba, F., DuVall, S. H., , and McCreery, R. L., *Anal. Chem.* **75** (2003) 3837.
- [173] Mccreery, R. L., *Chem. Rec.* **12** (2012) 149.
- [174] A Chiu, F.-C., *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** (2014) 1.
- [175] Mott, N. F., *Philos. Mag.* **19** (1969) 835.
- [176] Hill, R. M., *Phys. Status Solidi A* **34** (1976) 601.
- [177] Mott, N. F. and Davis, E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1979.
- [178] Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., de Leeuw, D. M., and de Boer, B., *Nature* **441** (2006) 69.
- [179] Seong Ho Choi, BongSoo Kim, C. D. F., *Science* **320** (2008) 1482.
- [180] Sedghi, G. et al., *Nat. Nanotech.* **6** (2011) 517.
- [181] Yamada, R., Kumazawa, H., Noutoshi, T., Tanaka, S., and Tada, H., *Nano Lett.* **8** (2008) 1237.
- [182] He, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1384.
- [183] Liu, K., Li, G., Wang, X., and Wang, F., *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 4342.
- [184] Sedghi, G. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 8582.
- [185] Sedghi, G. et al., *Adv. Mater.* **24** (2012) 653.
- [186] Burin, A. L., Berlin, Y. A., , and Ratner, M. A., *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 2652.

- [187] Laurens D. A. Siebbeles, F. C. G., *Charge and Exciton Transport through Molecular Wires*, WILEY-VCH Verlag, 2011.
- [188] Lacroix, J. C., Chane-Ching, K. I., Maquère, F., and Maurel, F., J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 7264.
- [189] Yu, Z. G., Smith, D. L., Saxena, A., and Bishop, A. R., Phys. Rev. B **59** (1999) 16001.
- [190] Lyshevski, S. E., *Nano-and micro-electromechanical systems: fundamentals of nano-and microengineering*, volume 8, CRC press, 2005.
- [191] Marcus, R. A., J. Chem. Phys. **24** (1956) 966.
- [192] Marcus, R. A., Annu. Rev. Phys. Chem. **15** (1964) 155.
- [193] Paddon-Row, M. N., *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.
- [194] Akkerman, H. B. and de Boer, B., J. Phys. Condens. Matter. **20** (2008) 013001.
- [195] Bonifas, A. P. and McCreery, R. L., Nano Lett. **11** (2011) 4725.
- [196] Kronemeijer, A. J. et al., Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 173302.
- [197] Anariba, F., Steach, J. K., , and McCreery, R. L., J. Phys. Chem. B **109** (2005) 11163.
- [198] Ho Choi, S., Kim, B., and Frisbie, C. D., Science **320** (2008) 1482.
- [199] Salomon, A. et al., Adv. Mater. **15** (2003) 1881.
- [200] Sayed, S. Y., Fereiro, J. A., Yan, H., McCreery, R. L., and Bergren, A. J., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109** (2012) 11498.
- [201] Tuccitto, N. et al., Nat. Mater. **8** (2009) 41.
- [202] Coropceanu, V. et al., Chem. Rev. **107** (2007) 926.
- [203] Terrill, R. H., Sheehan, P. E., Long, V. C., Washburn, S., and Murray, R. W., J. Phys. Chem. **98** (1994) 5127.
- [204] Saunders, B. R., Fleming, R. J., and Murray, K. S., Chem. Mater. **7** (1995) 1082.
- [205] Choi, S. H. et al., J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 4358.
- [206] Winters, M. U. et al., J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 4291.
- [207] Davis, W. B., Svec, W. A., Ratner, M. A., and Wasielewski, M. R., Nature **396** (1998) 60.
- [208] Giacalone, F., Segura, J. L., Martan, N., and Guldi, D. M., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 5340.
- [209] Luo, L., Choi, S. H., and Frisbie, C. D., Chem. Mater. **23** (2011) 631.
- [210] Fave, C. et al., J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 1890.

- [211] Stockhausen, V. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14920.
- [212] Fave, C. et al., *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 18638.
- [213] Zhang, L., Colella, N. S., Cherniawski, B. P., Mannsfeld, S. C. B., and Briseno, A. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 5327.
- [214] Leclère, P. et al., *Chem. Mat.* **16** (2004) 4452.
- [215] Mezzi, A. et al., *Surf. Interface Anal.* **48** (2016) 626.
- [216] Muguruma, H., Matsumura, K., and Hotta, S., *Mater. Lett.* **57** (2003) 2688 .
- [217] Muguruma, H., Matsumura, K., and Hotta, S., *Thin Solid Films* **405** (2002) 77 .
- [218] Pinson, J. and Podvorica, F., *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 429.
- [219] Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., and Saveant, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 5883.
- [220] Hurley, B. L. and McCreery, R. L., *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) B252.
- [221] Belanger, D. and Pinson, J., *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3995.
- [222] Mahouche-Chergui, S., Gam-Derouich, S., Mangeney, C., and Chehimi, M. M., *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 4143.
- [223] de Villeneuve, C. H., Pinson, J., Bernard, M. C., and Allongue, P., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2415.
- [224] Ghilane, J. et al., *Langmuir* **21** (2005) 6422.
- [225] Solak, A. O., Eichorst, L. R., Clark, W. J., , and McCreery, R. L., *Anal. Chem.* **75** (2003) 296.
- [226] Fluteau, T. et al., *J. Appl. Phys.* **116** (2014) 114509.
- [227] Collier, C. P. et al., *Science* **285** (1999) 391.
- [228] Zhou, C., Deshpande, M. R., Reed, M. A., Jones, L., and Tour, J. M., *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 611.
- [229] Haynie, B., Walker, A., Tighe, T., Allara, D., and Winograd, N., *Appl. Surf. Sci.* **203–204** (2003) 433 .
- [230] Wu, J. and McCreery, R. L., *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) P29.
- [231] Wu, J., Mobley, K., and McCreery, R. L., *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 024704.
- [232] McCreery, R. L., Wu, J., and Prasad Kalakodimi, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 2572.
- [233] Williams, W. S., *Mater. Sci. Eng., A* **105** (1988) 1 .
- [234] Guskos, N. et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **8** (2004) 49.

- [235] Halim, J. et al., Chem. Mater. **26** (2014) 2374.
- [236] Jayasundara, D. R., Cullen, R. J., and Colavita, P. E., Chem. Mater. **25** (2013) 1144.
- [237] Haccoun, J., Vautrin-Ul, C., Chaussé, A., and Adenier, A., Prog. Org. Coat. **63** (2008) 18 .
- [238] Lenfant, S., Krzeminski, C., Delerue, C., Allan, G., and Vuillaume, D., Nano Lett. **3** (2003) 741.
- [239] Lenfant, S. et al., J. Phys. Chem. B **110** (2006) 13947, PMID: 16836346.
- [240] Smaali, K. et al., ACS Nano **4** (2010) 2411, PMID: 20349942.
- [241] Hahn, T., Liebing, S., and Kortus, J., Nanoscale **6** (2014) 14508.
- [242] Batra, A. et al., Nano Lett. **13** (2013) 6233.
- [243] Yuan, L. et al., Nat. Commun. **6** (2015) 6324.
- [244] Trasobares, J., Vuillaume, D., Théron, D., and Clément, N., Nat. Commun. **7** (2016) 12850.
- [245] Chang, S.-C., Li, Z., Lau, C. N., Larade, B., and Williams, R. S., Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3198.
- [246] Fisher, G. L. et al., J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 5528.
- [247] Yan, H., Bergren, A. J., and McCreery, R. L., J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 19168.
- [248] Ranganathan, S., McCreery, R., Majji, S. M., and Madou, M., J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 277.
- [249] Goh, C., Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., and Frachet, J. M. J., Appl. Phys. Lett. **86** (2005).
- [250] Nolasco, J. C. et al., J. Appl. Phys. **107** (2010) 044505.
- [251] Jiang, X. et al., J. Mater. Chem. **11** (2001) 3043.
- [252] Wei, J. H., Gao, Y. L., and Wang, X. R., Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 073301.
- [253] Worne, J. H., Anthony, J. E., and Natelson, D., Appl. Phys. Lett. **96** (2010).
- [254] Yuen, J. D. et al., Nat. Mater. **8** (2009) 572.
- [255] Braun, S., Salaneck, W. R., and Fahlman, M., Adv. Mater. **21** (2009) 1450.
- [256] Geskin, V. M., Dkhissi, A., and Brédas, J. L., Int. J. Quantum Chem. **91** (2003) 350.
- [257] Barraud, C. et al., submitted to Small .
- [258] Sautet, P. and Joachim, C., Chem. Phys. Lett. **153** (1988) 511 .

- [259] Siebbeles, L. D. and Grozema, F. C., *Charge and exciton transport through molecular wires*, John Wiley & Sons, 2011.
- [260] Cardamone, D. M., Stafford, C. A., , and Mazumdar, S., Nano Lett. **6** (2006) 2422.
- [261] Solomon, G. C. et al., J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 17301.
- [262] Andrews, D. Q. et al., J. Phys. Chem. C **112** (2008) 16991.
- [263] Fracasso, D., Valkenier, H., Hummelen, J. C., Solomon, G. C., and Chiechi, R. C., J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 9556.
- [264] Aradhya, S. V. et al., Nano Lett. **12** (2012) 1643.
- [265] Arroyo, C. R. et al., Nanoscale Res. Lett. **8** (2013) 1.
- [266] Darwish, N. et al., Angew. Chem. Int. Ed. **51** (2012) 3203.
- [267] Guédon, C. M. et al., Nat. Nanotech. **7** (2012) 305.
- [268] Webb, R. A., Washburn, S., Umbach, C. P., and Laibowitz, R. B., Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 2696.
- [269] Meir, Y. and Wingreen, N. S., Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2512.
- [270] Markussen, T., Schiötz, J., and Thygesen, K. S., J. Chem. Phys. **132** (2010) 224104.
- [271] Markussen, T. and Thygesen, K. S., Phys. Rev. B **89** (2014) 085420.
- [272] Andrews, D. Q., Solomon, G. C., Duyne, R. P. V., and Ratner, M. A., J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 17309.
- [273] Patoux, C. et al., Inorg. Chem. **36** (1997) 5037.
- [274] Markussen, T., Stadler, R., and Thygesen, K. S., Nano Lett. **10** (2010) 4260.
- [275] Markussen, T., Stadler, R., and Thygesen, K. S., Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 14311.
- [276] Pedersen, K. G. L., Borges, A., Hedegard, P., Solomon, G. C., and Strange, M., J. Phys. Chem. C **119** (2015) 26919.
- [277] Xia, J. et al., Nano Lett. **14** (2014) 2941.
- [278] Frisenda, R., Janssen, V. A. E. C., Grozema, F. C., van der Zant, H. S. J., and Renaud, N., Nat. Chem. (2016).
- [279] G. L. Ingold, Y. V. N., *Single Charge Tunneling*, Plenum Press, New York,, 1992.
- [280] Cleland, A. N., Schmidt, J. M., and Clarke, J., Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1565.
- [281] Altshuler, B. and Aronov, A., Electron–electron interaction in disordered conductors, in *Electron–Electron Interactions in Disordered Systems*, edited by Efros, A. and Pollak, M., volume 10 of *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, pages 1 – 153, Elsevier, 1985.

-
- [282] Pierre, F. et al., Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1590.
- [283] Imry, Y. and Ovadyahu, Z., Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 841.
- [284] Hsu, S.-Y. and Valles, J. M., Phys. Rev. B **49** (1994) 16600.
- [285] Nazarov, Y. V., J. Exp. Theor. Phys. **68** (1990) 56.
- [286] Efros, A. L. and Shklovskii, B. I., J. Phys. C: Solid State Phys. **8** (1975) L49.
- [287] Massey, J. G. and Lee, M., Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4266.
- [288] Sandow, B., Gloos, K., Rentzsch, R., Ionov, A. N., and Schirmacher, W., Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1845.
- [289] Maji, S., Mukhopadhyay, S., Gangopadhyay, R., and De, A., Phys. Rev. B **75** (2007) 073202.
- [290] Moreira, H. et al., Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 176803.
- [291] Luttinger, J. M. and Nozières, P., Phys. Rev. **127** (1962) 1431.
- [292] Nozières, P. and Luttinger, J. M., Phys. Rev. **127** (1962) 1423.
- [293] Bachtold, A. et al., Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 166801.
- [294] Bockrath, M. et al., Nature **397** (1999) 598.
- [295] Yuen, J. D. et al., Nat. Mater. **8** (2009) 572.
- [296] Aleshin, A. N., Lee, H. J., Park, Y. W., and Akagi, K., Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 196601.
- [297] Slot, E., Holst, M. A., van der Zant, H. S. J., and Zaitsev-Zotov, S. V., Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 176602.
- [298] Venkataraman, L., Hong, Y. S., and Kim, P., Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 076601.
- [299] Lykkebo, J., Gagliardi, A., Pecchia, A., and Solomon, G. C., ACS Nano **7** (2013) 9183.
- [300] Lykkebo, J., Gagliardi, A., Pecchia, A., and Solomon, G. C., J. Chem. Phys. **141** (2014) 124119.
- [301] Härtle, R., Butzin, M., and Thoss, M., Phys. Rev. B **87** (2013) 085422.
- [302] Galperin, M., Ratner, M. A., and Nitzan, A., J. Phys.: Cond. Mat. **19** (2007) 103201.
- [303] Reed, M. A., Mater. Today **11** (2008) 46.
- [304] Kushmerick, J. G. et al., Nano Lett. **4** (2004) 639.
- [305] Wang, W., Lee, T., Kretzschmar, I., and Reed, M. A., Nano Lett. **4** (2004) 643.
- [306] Pradhan, N. A., Liu, N., , and Ho, W., J. Phys. Chem. B **109** (2005) 8513.

-
- [307] Ballmann, S. et al., Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 056801.
- [308] Jauho, A.-P., Wingreen, N. S., and Meir, Y., Phys. Rev. B **50** (1994) 5528.
- [309] Heersche, H. B. et al., Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 206801.
- [310] Yu, L. H., , and Natelson, D., Nano Lett. **4** (2004) 79.
- [311] Yu, L. H. et al., Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 266802.
- [312] Champagne, A. R., Pasupathy, A. N., and Ralph, D. C., Nano Lett. **5** (2005) 305.
- [313] Song, H. et al., Nature **462** (2009) 1039.
- [314] Hihath, J., Bruot, C., and Tao, N., ACS Nano **4** (2010) 3823.
- [315] Bruot, C., Hihath, J., and Tao, N., Nat. Nanotech. **7** (2012) 35.
- [316] Kim, Y. et al., Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 196804.
- [317] Laurentius, L. et al., ACS Nano **5** (2011) 4219, PMID: 21520960.
- [318] Ahmad, R. et al., J. Phys. Chem. C **118** (2014) 19098.
- [319] Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley Sons, 2004.
- [320] Pecile, C. and Lunelli, B., J. Chem. Phys. **46** (1967) 2109.
- [321] Lehmann, K. K., Smolarek, J., Khalil, O. S., and Goodman, L., J. Phys. Chem. **83** (1979) 1200.
- [322] Vitali, L., Borisova, S. D., Rusina, G. G., Chulkov, E. V., and Kern, K., Phys. Rev. B **81** (2010) 153409.
- [323] Clarkson, J. and Smith, W. E., J. Mol. Struct. **655** (2003) 413 .
- [324] Karimi, M. A. et al., Nano Lett. **16** (2016) 1803, PMID: 26859711.
- [325] Betelu, S. et al., J. Phys. Chem. C **120** (2016) 18158.
- [326] Long, D. P. et al., Nat. Mater. **5** (2006) 901.
- [327] Rzeźnicka, I. et al., Surf. Sci. **617** (2013) 1 .
- [328] Wu, D. Y. et al., J. Phys. Chem. A **107** (2003) 9658.
- [329] Li, J. F. et al., Nature **464** (2010) 392.
- [330] Gao, P. and Weaver, M. J., J. Phys. Chem. **90** (1986) 4057.
- [331] Lorente, N., Persson, M., Lauhon, L. J., and Ho, W., Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2593.
- [332] Troisi, A. and Ratner, M. A., J. Chem. Phys. **125** (2006).
- [333] Bergfeld, J. P. and Stafford, C. A., Nano Lett. **9** (2009) 3072.

-
- [334] Bergfield, J. P., Solis, M. A., and Stafford, C. A., ACS Nano **4** (2010) 5314.
- [335] Nozaki, D. et al., J. Phys. Chem. Lett. **6** (2015) 3950.
- [336] Saraiva-Souza, A. et al., J. Am. Chem. Soc. **136** (2014) 15065.
- [337] Humphrey, T. E. and Linke, H., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 096601.
- [338] Di Salvo, F. J., Science **285** (1999) 703.
- [339] Snyder, G. J. and Toberer, E. S., Nat. Mater. **7** (2008) 105.
- [340] Kim, W. et al., Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 045901.
- [341] Hochbaum, A. I. et al., Nature **451** (2008) 163.
- [342] Bubnova, O. et al., Nat. Mater. **10** (2011) 429.
- [343] Bubnova, O. et al., Nat. Mater. **13** (2014) 662.
- [344] Dubi, Y. and Di Ventra, M., Rev. Mod. Phys. **83** (2011) 131.
- [345] Yee, S. K., Malen, J. A., Majumdar, A., and Segalman, R. A., Nano Lett. **11** (2011) 4089.
- [346] Evangelii, C. et al., Nano Lett. **13** (2013) 2141.
- [347] Kim, Y., Jeong, W., Kim, K., Lee, W., and Reddy, P., Nat. Nanotech. **9** (2014) 881.
- [348] Widawsky, J. R., Darancet, P., Neaton, J. B., and Venkataraman, L., Nano Lett. **12** (2012) 354.
- [349] Tan, A., Sadat, S., and Reddy, P., Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 013110.
- [350] Reddy, P., Jang, S.-Y., Segalman, R. A., and Majumdar, A., Science **315** (2007) 1568.
- [351] Baheti, K. et al., Nano Lett. **8** (2008) 715.
- [352] Malen, J. A. et al., Nano Lett. **9** (2009) 1164.
- [353] Stadler, R. and Markussen, T., J. Chem. Phys. **135** (2011) 154109.
- [354] Zhu, D.-M. and Lin, F., Review of Scientific Instruments **64** (1993) 2624.
- [355] Fortune, N. A., Graf, M. J., and Murata, K., Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 133.
- [356] Béthoux, O., Brusetti, R., Lasjaunias, J., and Sahling, S., Cryogenics **35** (1995) 447.
- [357] Kocherzhenko, A. A., Siebbeles, L. D. A., and Grozema, F. C., J. Phys. Chem. Lett. **2** (2011) 1753.
- [358] van Dijk, E. H., Myles, D. J. T., van der Veen, M. H., , and Hummelen, J. C., Org. Lett. **8** (2006) 2333.
- [359] Irie, M., Fukaminato, T., Sasaki, T., Tamai, N., and Kawai, T., Nature **420** (2002) 759.

-
- [360] Dulic, D. et al., Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 207402.
- [361] Uchida, K., Yamanoi, Y., Yonezawa, T., and Nishihara, H., J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 9239.
- [362] Bogani, L. and Wernsdorfer, W., Nat. Mater. **7** (2008) 179.
- [363] Candini, A., Klyatskaya, S., Ruben, M., Wernsdorfer, W., and Affronte, M., Nano Lett. **11** (2011) 2634.
- [364] Zhu, L., Yao, K. L., and Liu, Z. L., Appl. Phys. Lett. **96** (2010).
- [365] Herrmann, C., Solomon, G. C., and Ratner, M. A., J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 3682.
- [366] Cho, W. J., Cho, Y., Min, S. K., Kim, W. Y., and Kim, K. S., J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 9364.