



**HAL**  
open science

## Vers la mesure de nano-objets uniques, réalisation de nanogaps par électromigration.

Stéphanie Girod

► **To cite this version:**

Stéphanie Girod. Vers la mesure de nano-objets uniques, réalisation de nanogaps par électromigration.. Systèmes mésoscopiques et effet Hall quantique [cond-mat.mes-hall]. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0008 . tel-01749147v2

**HAL Id: tel-01749147**

**<https://theses.hal.science/tel-01749147v2>**

Submitted on 4 Sep 2012

**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.





# Remerciements

Ca y est, me voici arrivée au moment des traditionnels remerciements clôturant la rédaction de ce manuscrit de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr. le Professeur Bernard Doudin, chercheur à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et Mr. le Professeur Philippe Lafarge, chercheur au laboratoire des Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) de Paris, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie Mr. le Professeur Hervé Rinnert, chercheur à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie également Mr. Frank Balestro, chercheur à l'Institut Néel de Grenoble, et Mr. Jean-Luc Bubendorff, chercheur à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je souhaite remercier tout les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier le Directeur de l'institut Jean Lamour, Mr. Jean-Marie Dubois pour son accueil ainsi que le Directeur du département de Physique de la matière et des matériaux, Mr. Michel Vergnat.

Ce travail a été supervisé par François Montaigne que je remercie pour m'avoir accordé toute sa confiance dans cet ambitieux projet. Une partie des résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient jamais vu le jour sans la collaboration avec Jean-Luc Bubendorff et Laurent Simon de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse. Un grand grand merci à vous deux pour l'accueil plus que chaleureux que vous m'avez réservé lors de ces semaines de manip. Laurent, merci d'être venu assister à ma soutenance. Jean-Luc, bien que je soit passée par tous les états durant ces semaines, je garderai toujours un excellent souvenir de nos longues conversations en attendant qu'un nanogap daigne pointer le bout de son nez. Désormais j'aurai assurément une petite pensée pour toi à chaque fois que je croiserai une mauricette. Merci également à Franck Balestro pour ses précieux conseils lors de mes premiers pas dans "l'aventure électromigration".

Ce travail de thèse s'est également enrichi des échanges avec les membres de l'équipe. Je remercie Daniel Lacour pour sa disponibilité, ses nombreux coups de mains (notamment sur le traitement des images AFM temps réel et les débogages Labview) et surtout pour sa constante bonne humeur et son optimisme à toute épreuve. Merci à Michel Hehn pour l'intérêt porté à mon travail ainsi que pour les dépôts pulvé. Les nombreuses heures passées en salle blanche n'auraient pas été aussi agréables sans le formidable travail d'organisation et de maintenance de François Montaigne, Gwladys Lengaigne et Laurent Bouvot. Un grand merci à toi Gwladys pour tous tes précieux conseils concernant la nanofab (et pour avoir réalisé les étapes de litho UV sur mes échantillons) mais aussi mon entrée dans "la vraie vie". Toujours souriante, travailler avec toi a vraiment été agréable et j'espère vivement que nous aurons de nouveau l'occasion de travailler ensemble. Juste en face de la salle blanche se cache le MEB et généralement Stefan Mc Murtry n'est pas très loin. Stefan, je te remercie

## Remerciements

---

également pour tous les conseils de lithographie électronique mais aussi pour ces bonnes discussions ces derniers mois qui m'ont bien remonté le moral dans les moments de découragement. Je regrette de ne pas avoir eu plus de temps cette année pour m'intéresser davantage à tes merveilleux projets. J'espère également que nous aurons d'autres occasions de travailler ensemble. Je remercie Sylvie Robert et Olivier Lenoble pour les caractérisations rayons X qu'ils ont effectuées sur mes échantillons. Je tiens également à remercier les MBistes Stéphane Andrieu, Mathieu Da Silva et Thomas Hauet pour les couches épitaxiées utilisées lors de ce travail.

Je ne saurais oublier les stagiaires qui sont venus nous prêter main forte au cours de ces trois années sur des travaux qui n'ont pour la majorité pas été présentés dans ce manuscrit. Un grand merci à Olivier Rigaut (M2) pour sa contribution sur les agrégats, à Mathias Bersweiler (M1) et Bruno Chardon (M1) pour leurs travaux sur l'électromigration dans le platine, à Amanda Thouvenin (M1) et Maxime Leroy (M1) pour leur contribution sur l'électromigration par pulses et à Elodie Paniel (M1) pour ses travaux sur l'électromigration de films épitaxiés.

Plus généralement, je souhaite remercier tous les membres de l'équipe pour l'accueil chaleureux qui m'a été réservé au cours de ces trois années de thèse mais également lors des différents stages que j'y ai effectués depuis mon année de L3. Je remercie encore tous ceux que j'ai cités plus haut mais également Marc Alnot, Christine Bellouard, Catherine Dufour, Karine Dumesnil, Hélène Fisher, Philippe Lambert, Yuan Lu, Stéphane Mangin, Danielle Pierre, Christian Senet et Stéphane Suire. Je salue également Damien Engeldinger, Martine Gaulier, Hélène Huon, Anne-Sophie Latreille, Valérie Madeline, Jean-Georges Mussot, Coriolan Tiusan. Je n'oublie pas non plus les collègues thésards et post-doctorants que j'ai côtoyés tout au long de ces années : Rajanikanth Ammanabrolu, Julien Bernoz, Mathias Bersweiler, Christel Berthelot, Frédéric Bonell, Joel Briones, Nicolas Gonzalez, Matthias Gottwald, Fanny Greulet, Sylvain Le Gall (merci pour tes bons conseils lors de ma rédaction et la préparation de ma soutenance), Weiwei Lin, Kaname Mitsuzuka, Amina Neggache et Béatrice Negulescu. Merci à Hanna Riahi et Julien Cucchiara de m'avoir fait une petite place dans leur bureau en début de troisième année. Hanna, je te remercie particulièrement pour ta patience de ces derniers mois durant lesquels je n'ai pas dû être toujours facile à vivre. Je garde un excellent souvenir de nos trop rares apéros et soirées.

J'adresse un merci tout particulier à la fine équipe des molaires pour tous ces bons moments qui m'ont permis de bien décompresser, surtout ces derniers mois : Aurel, Brouns, Clément, Gauthier, Gêrôme, Maxou, Poupou, Pinou, Raph, Silvou, Simon, Soso, Lizou. Merci à tous d'avoir été là pour moi le jour de ma soutenance que ce soit à l'oral ou pour les festivités qui ont suivies. J'attends avec impatience les thèses / Mojito à venir. Un merci tout particulier à Benjamin pour son soutien au quotidien, qui m'a apporté beaucoup de réconfort. Merci à Cédric, Pierre, Christian, Sophie, Sébastien, Thomas pour votre présence le jour de ma soutenance.

Enfin, je remercie mes parents du fond du cœur pour leur soutien sans faille, plus particulièrement dans les moments de doutes qui ont jalonné ces trois années. Merci à vous deux pour le formidable travail de relecture et de corrections orthographiques que vous avez réalisés sur ce manuscrit.



# Table des matières

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## CHAPITRE I. ELECTROMIGRATION DANS LES NANOFILS D'OR : ETAT DE L'ART.....5

I.1. EVOLUTION DU REGIME DE CONDUCTION AU COURS DE L'ELECTROMIGRATION .....	6
I.1.1. <i>Le régime balistique</i> .....	7
I.1.2. <i>Transition entre les différents régimes de conduction</i> .....	8
I.2. FABRICATION DES NANOFILS : FILM ET GEOMETRIE .....	9
I.3. ELECTROMIGRATION .....	11
I.3.1. <i>Electromigration dans les métaux</i> .....	11
I.3.1.1. La « force du vent d'électrons » .....	11
I.3.1.2. Expression du flux d'électromigration .....	13
I.3.1.3. Les chemins de diffusion dominants .....	14
I.3.2. <i>Les protocoles d'électromigration</i> .....	15
I.3.2.1. Protocole "rampe unique" .....	15
I.3.2.2. Protocole "contre-réaction" .....	16
I.3.2.3. Méthode de la cassure spontanée.....	18
I.3.3. <i>Les paramètres</i> .....	19
I.3.3.1. Résistance série .....	19
I.3.3.2. Protocole .....	23
I.3.3.3. Environnement .....	24
I.3.3.4. Microstructures.....	25
I.3.4. <i>Conclusion</i> .....	27
I.4. CARACTERISATION DES NANOGAPS .....	28
I.4.1. <i>Caractérisation structurale</i> .....	28
I.4.2. <i>Caractérisation électrique des nanogaps « vides »</i> .....	30
I.4.2.1. Modélisation du courant tunnel pour une jonction plane.....	30
I.4.2.2. Le modèle de Simmons .....	32
I.4.2.3. Ajustement des caractéristiques I(V) par le modèle de Simmons.....	34
I.4.2.4. Dépendance de la résistance tunnel avec la largeur du nanogap.....	35
I.4.3. <i>Caractérisation électrique des nanogaps contenant des objets</i> .....	37
I.4.3.1. Le blocage de Coulomb.....	38
I.4.3.2. Le cotunneling.....	46
I.4.3.3. L'effet Kondo.....	47

## CHAPITRE II. FABRICATION DES ECHANTILLONS..... 51

II.1. INTRODUCTION AUX TECHNIQUES DE NANOFABRICATION .....	52
II.1.1. <i>Complémentarité des lithographies optiques et électroniques</i> .....	52
II.1.2. <i>Le Principe du lift-off</i> .....	53
II.1.3. <i>La gravure ionique</i> .....	54
II.2. CHOIX DES PROCEDES DE FABRICATION DES NANOFILS .....	55
II.3. REALISATION DE NANOFILS D'OR COMPATIBLES AVEC LA TECHNIQUE D'ELECTROMIGRATION .....	55
II.3.1. <i>Définition des marques d'alignement</i> .....	56
II.3.1.1. Description du masque ebeam 1 .....	56
II.3.1.2. Paramètres de lithographie .....	58
II.3.2. <i>Définition des nanofils par lithographie électronique</i> .....	60
II.3.2.1. Géométrie des nanofils .....	60
II.3.2.2. Système de lithographie .....	62
II.3.2.3. Paramètres de fabrication .....	63
II.3.3. <i>Réalisation des contacts électriques</i> .....	68
II.3.4. <i>Micro-soudure</i> .....	69
II.4. DEVELOPPEMENTS .....	69
II.4.1. <i>Optimisation de la dose pour l'exposition des nanofils</i> .....	69
II.4.2. <i>Protection des nanofils contre les décharges électrostatiques</i> .....	71
II.4.3. <i>Problème d'adhérence des contacts électriques en titane/or</i> .....	72

<b>CHAPITRE III. ELECTROMIGRATION DE NANOFILS D'OR POLYCRISTALLINS.....</b>	<b>75</b>
III.1. REALISATION DE NANOGAPS PAR ELECTROMIGRATION .....	76
III.1.1. <i>Dispositif expérimental</i> .....	77
III.1.1.1. Banc de mesure sous pointes .....	78
III.1.1.2. Dispositif expérimental pour l'étude par imagerie AFM en temps réel d'une procédure d'électromigration. ....	78
III.1.2. <i>Les programmes Labview</i> .....	81
III.1.2.1. Procédure d'électromigration "rampe unique" .....	81
III.1.2.2. Procédure d'électromigration "contre-réaction" .....	81
III.2. ELECTROMIGRATION DE NANOFILS D'OR POLYCRISTALLINS PAR LA PROCEDURE "RAMPE UNIQUE" ....	85
III.3. ELECTROMIGRATION DE NANOFILS D'OR POLYCRISTALLINS PAR LA PROCEDURE "CONTRE-REACTION"	87
III.3.1. <i>Etude de la formation des nanogaps par microscopie à force atomique en temps réel</i> .....	88
III.3.1.1. Etude du stade initial d'une procédure d'électromigration .....	88
III.3.1.2. Limite de résolution de l'AFM .....	92
III.3.2. <i>Evolution des propriétés électriques du nanofil au cours de l'électromigration</i> .....	94
III.3.2.1. Premier régime : électromigration à tension constante .....	95
III.3.2.2. Second régime : électromigration à puissance dissipée maximum constante .....	97
III.3.3. <i>Rôle des joints de grains dans le processus d'électromigration</i> .....	99
III.3.3.1. Etude de la couche d'or en diffraction de rayon X .....	99
III.3.3.2. Etude du rôle des joints de grain à partir des images AFM .....	102
III.3.4. <i>Morphologie finale des nanogaps</i> .....	104
III.3.4.1. Mécanisme de re-dépôt.....	104
III.3.4.2. Localisation du nanogap dans le nanofil.....	105
III.4. CONCLUSION .....	106
<b>CHAPITRE IV. ELECTROMIGRATION DE NANOFILS D'OR MONOCRISTALLINS PAR LA TECHNIQUE "CONTRE-REACTION" .....</b>	<b>107</b>
IV.1. CROISSANCE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE LA COUCHE D'OR MONOCRISTALLINE.....	108
IV.1.1. <i>Croissance par épitaxie par jets moléculaires</i> .....	108
IV.1.2. <i>Etude la structure cristalline par diffraction de rayon X</i> .....	110
IV.2. ELECTROMIGRATION DE NANO-FIL EPITAXIES Fe/AU PAR LA METHODE "CONTRE-REACTION" .....	113
IV.2.1. <i>Etude par microscopie à force atomique Fe/Au</i> .....	113
IV.2.1.1. Etude du stade initial de la procédure d'électromigration .....	113
IV.2.1.1. Evolution de la résistance et de la morphologie du nanofil au-delà du stade initial .....	115
IV.3. ELECTROMIGRATION DANS LES NANOFILS EPITAXIES Cr/AU PAR LA METHODE "CONTRE-REACTION"	117
IV.3.1.1. Electromigration non contrôlée .....	117
IV.3.1.2. Electromigration contrôlée .....	118
IV.4. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES SYSTEMES POLYCRISTALLINS ET MONOCRISTALLINS .....	122
IV.5. CONCLUSION .....	123
<b>CHAPITRE V. PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRIQUE A BASSE TEMPERATURE .....</b>	<b>125</b>
V.1. MONTAGE POUR LES MESURES BASSES TEMPERATURES .....	126
V.2. CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION.....	128
V.2.1. <i>Classification des caractéristiques courant-tension</i> .....	128
V.2.1.1. Classification .....	128
V.2.1.2. Statistique.....	131
V.2.2. <i>I(V) comportant des marches (STEP) ou une suppression du courant à tension nulle (ZBS)</i> .....	133
V.2.2.1. Echantillon GAP-100329-2/55e .....	133
V.2.2.2. Echantillon GAP-100421/44g .....	134
V.2.2.3. Echantillon GAP-100329-2/45a .....	134
V.2.3. <i>Augmentation de conductivité à tension nulle (ZBE)</i> .....	135
V.2.4. <i>Anomalie de conductance à tension nulle (ZBA)</i> .....	139
V.2.5. <i>Anomalie de conductance à tension nulle asymétrique (AZBA)</i> .....	140
V.3. ETUDE DES FLUCTUATIONS DE RESISTANCE.....	143
V.3.1. <i>Echantillon GAP-100329-2/33b</i> .....	144
V.3.2. <i>Echantillon GAP-100329-2/45a</i> .....	147
V.4. CONCLUSION .....	150

<b>Conclusion .....</b>	<b>151</b>
<b>ANNEXE 1 FILM REALISE A PARTIR DE L'ETUDE AFM DE L'ECHANTILLON GAP-100902-3/55C.....</b>	<b>153</b>
<b>ANNEXE 2 FILM REALISE A PARTIR DE L'ETUDE AFM DE L'ECHANTILLON GAP-100902-3/36D.....</b>	<b>155</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>157</b>



# Introduction générale

## L'électronique moléculaire

Le transistor est un composant électronique omniprésent dans notre quotidien. C'est l'élément de base des circuits intégrés qui sont aujourd'hui présents dans la plupart des appareils électroniques que nous utilisons (téléphones portables, ordinateurs, mémoires, microprocesseurs...). Depuis son invention en 1947 par les Américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, les performances du transistor n'ont cessé d'évoluer. Les progrès importants des techniques de fabrications utilisées dans les procédés industriels de la microélectronique (dépôt de couches minces, lithographie et gravure) ont conduit, progressivement, à une diminution importante des dimensions caractéristiques des transistors. Ces progrès ont ainsi permis d'augmenter considérablement la densité d'intégration des transistors dans les circuits intégrés. A titre d'exemple, le premier microprocesseur commercialisé en 1971 était constitué de 2300 transistors et fonctionnait à une fréquence de 108 kHz. Actuellement, les dernières générations de microprocesseurs comptent plus de 1 milliard de transistors et fonctionnent à des fréquences de l'ordre 3 GHz. Cette évolution est décrite par une loi énoncée en 1965 par Gordon Moore<sup>[MOO65]</sup>, bien connue sous le nom de loi de Moore. Cette loi empirique prévoit que le nombre de transistors d'un microprocesseur double tous les 18 mois. Cependant, les dimensions atteintes actuellement avec la technologie MOFSET se rapprochent progressivement de la limite de miniaturisation qu'il est possible d'atteindre avec les semi-conducteurs. En effet, parvenir à des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres va poser des difficultés à la fois d'ordre physique, technologiques et économiques. Cette limite prévue de longue date par les scientifiques devrait être atteinte dans une dizaine d'année.

Une alternative possible pour repousser les limites de la miniaturisation des circuits intégrés consiste à réaliser des dispositifs à partir de structures existant déjà à l'échelle atomique, comme les molécules. Cette idée a été formulée dès 1974 par Avi Aviram et Marc Ratner<sup>[AVI74]</sup> qui ont imaginé qu'une molécule unique pourrait être un jour utilisée comme élément de base pour la fabrication de composants nanométriques. L'intégration de molécules comme composants a connu un intérêt croissant au cours de ces vingt dernières années. La réalisation de transistors moléculaires pourrait permettre d'atteindre des densités d'intégration de plusieurs dizaines de milliards de transistors sur une même puce. En plus de la miniaturisation des composants, l'électronique moléculaire offre plusieurs avantages par rapport à l'électronique à base de semi-conducteurs. De par leur vaste éventail de propriétés, les molécules devraient apporter de nouvelles fonctionnalités, comme par exemple dans le cadre de l'information quantique.

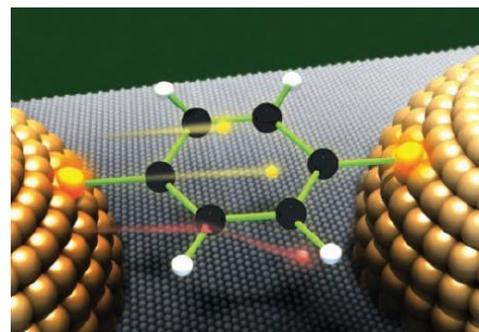


Figure 1 : Vue d'artiste représentant une molécule connectée à deux électrodes métalliques. Extrait de [SON11].

D'autre part, ces dispositifs sont peu coûteux, dissipent moins de chaleur et sont plus efficaces.

### Connecter des nano-objets uniques au monde macroscopique

Connecter des objets de dimension nanométrique à un circuit de mesure macroscopique est un véritable challenge. Dans cette optique, deux approches ont été développées. La première approche consiste à connecter les objets en mettant à profit des techniques de microscopie à sonde locale, comme le STM (Scanning Tunneling Microscope) et l'AFM (Atomique Force Microscope). Les nano-objets sont préalablement déposés sur une surface conductrice constituant la première électrode. La pointe du microscope est alors placée sur l'objet réalisant ainsi le second contact (Figure 2). L'application d'une tension entre la pointe et la surface

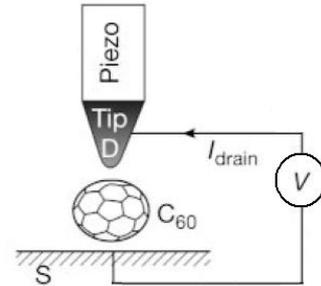


Figure 2 : Mesure d'une molécule unique par STM. Extrait de [JOA00].

permet alors de sonder les propriétés de transport électronique du nano-objet. Cette technique très efficace pour les études fondamentales a déjà permis d'obtenir de nombreux résultats importants. Néanmoins, il est inimaginable d'utiliser ces techniques pour de futures applications pratiques. L'autre approche développée consiste à utiliser des électrodes séparées de quelques nanomètres seulement, les nanogaps, pour former des jonctions métal/nano-objet/métal. Comparativement à l'approche STM et AFM, ce type de dispositif recèle un véritable potentiel d'intégration pour remplacer l'électronique à base de semi-conducteurs par une électronique moléculaire. Cependant, les techniques de nanofabrication traditionnelles ne permettent pas d'obtenir des nanogaps suffisamment étroits pour être compatibles avec l'intégration de nano-objets. De plus, pour leur parfaite intégration dans le nanogap il est nécessaire de contrôler précisément sa largeur. Ces deux difficultés font de la fabrication de tels objets un véritable défi technique. Malgré ces difficultés, une dizaine de techniques toutes plus ingénieuses les unes que les autres ont vu le jour au cours de ces vingt dernières années.

Les premiers résultats marquants<sup>[ZHO95],[REE97]</sup> ont été obtenus grâce à des "mechanical break junctions", nanofils cassés dont l'écartement après rupture est contrôlé par une contrainte mécanique (Figure 3). Cette technique qui est la plus utilisée, présente le principal avantage d'être réversible. En effet, la largeur du nanogap peut être augmentée ou diminuée à volonté et permet ainsi d'ajuster la largeur du nanogap à la dimension des nano-objets ou de modifier le couplage entre le nano-objet et les électrodes. Ce dispositif peut être placé dans un cryostat de façon à réaliser des mesures sous vide et à basse température. L'inclusion d'une grille à ce dispositif est difficile mais possible<sup>[CHA05]</sup>. Néanmoins, cette grille étant située loin du nanogap, le couplage avec le nano-objet sera faible. De plus, il apparaît difficile d'utiliser cette technique pour réaliser des circuits intégrés moléculaires, à cause de la nécessité d'appliquer la contrainte mécanique.

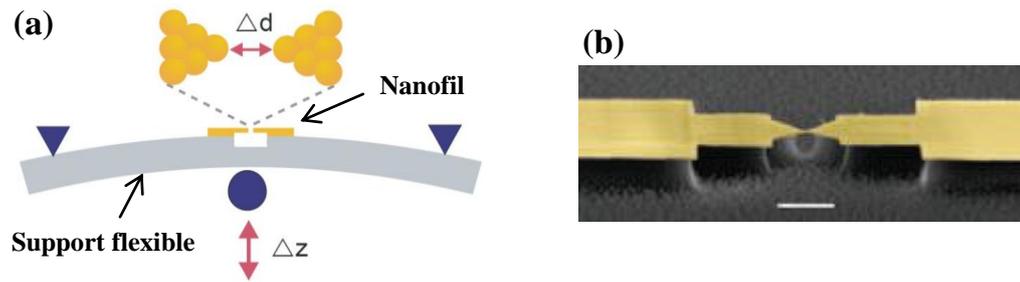


Figure 3 : (a) Principe de fonctionnement des jonctions à cassure mécanique. (b) Image prise en microscope électronique à balayage d'une de ces jonctions. Extrait de [WU08].

Une autre méthode également très utilisée est l'électromigration. Cette technique consiste à appliquer d'importantes densités de courant à un nanofil, préalablement défini par lithographie électronique. Sous l'effet de fortes densités de courant s'opère un transfert de moment cinétique entre les électrons de conduction et les atomes d'or, entraînant la rupture du nanofil par électro-transport (figure 4-a). Ce processus est irréversible. C'est H. Park en 1999<sup>[PAR99]</sup> qui a eu l'idée d'utiliser l'électromigration pour la réalisation de transistors moléculaires (figure 4-b). Le principal intérêt de cette technique est qu'elle est tout à fait compatible avec l'intégration d'une troisième électrode de grille. Cette électrode généralement située sous le nanofil (réalisée préalablement) est proche du nano-objet, permettant ainsi un fort couplage. Il est également possible de réaliser l'électromigration sous vide et à basse température. Néanmoins, cette méthode présente quelques inconvénients. En effet, il est difficile de contrôler précisément la largeur et la forme du nanogap ainsi que le couplage des électrodes aux nano-objets. De plus, il est possible de former des agrégats métalliques dans le nanogap. De tels objets peuvent présenter des signatures électroniques comparables à celles d'une molécule unique.

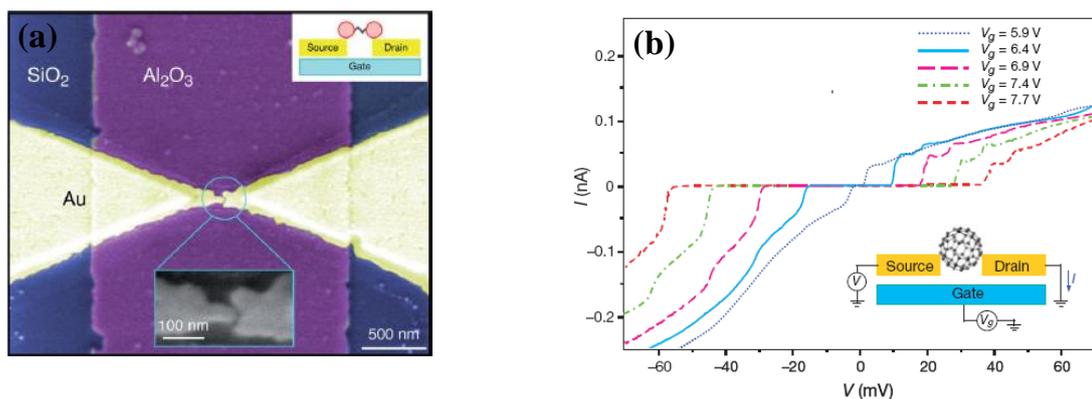


Figure 4 : (a) Image en microscopie électronique à balayage d'un nanogap entre électrodes d'or formé par électromigration. Ce nanogap est situé sur une électrode de grille en oxyde d'aluminium. Image extraite des travaux de [LIA02]. (b) Caractéristique courant-tension d'un des premiers transistors moléculaire réalisés à partir de la technique d'électromigration par Park et collaborateurs [PAR00].

Les deux techniques décrites précédemment sont les plus couramment utilisées dans la littérature, pour fabriquer des nanogaps. D'autres ont été développées comme l'électrodéposition<sup>[MOR99]</sup>, la lithographie électronique sur membranes<sup>[FIS06]</sup>, l'évaporation avec ombrage<sup>[KUB03]</sup>, la lithographie par faisceau d'ion<sup>[NAG03]</sup>. Ces techniques possèdent toutes des caractéristiques propres et laissent envisager des résultats prometteurs.

### **Objectif de la thèse et plan du manuscrit**

L'objectif de ce travail de thèse consiste à étudier l'électromigration dans des nanofils d'or.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier constitue un état de l'art de la fabrication des nanogaps par la technique d'électromigration dans des nanofils d'or. Il résume les différents paramètres influant sur l'électromigration ainsi que les méthodes développées pour la contrôler. Les techniques de fabrication des nanofils ainsi que les effets de transport observés dans les nanogaps après électromigration sont également abordés.

Le second chapitre expose les différentes techniques et étapes de fabrication qui mènent à la réalisation de nanofils compatibles avec la technique d'électromigration.

Le troisième est consacré à la réalisation de nanogaps par électromigration de nanofils d'or de structure polycristalline. Nous y présentons une étude de la dynamique de formation des nanogaps par Microscopie à Force Atomique (AFM) en temps réel, au cours d'une procédure d'électromigration. Les méthodes ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en œuvre au cours de ce travail de thèse sont également décrits dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre porte sur la réalisation de nanogaps par électromigration de nanofils d'or épitaxiés. Nous y présentons également une étude de la dynamique de formation des nanogaps par Microscopie à Force Atomique (AFM) en temps réel. Ce chapitre se clôt par une étude comparative entre les systèmes mono et polycristallins.

Le cinquième chapitre présente les résultats de mesures de transport électriques à basse température réalisées sur des nanogaps, après électromigration de nanofils d'or polycristallins. Nous y détaillons les différents comportements observés à partir des mesures de caractéristiques courant-tension ainsi que de fluctuation de résistance.

# Chapitre I.

## Electromigration dans les nanofils d'or : état de l'art

I.1.	EVOLUTION DU REGIME DE CONDUCTION AU COURS DE L'ELECTROMIGRATION .....	6
I.1.1.	<i>Le régime balistique</i> .....	7
I.1.2.	<i>Transition entre les différents régimes de conduction</i> .....	8
I.2.	FABRICATION DES NANOFILS : FILM ET GEOMETRIE .....	9
I.3.	ELECTROMIGRATION .....	11
I.3.1.	<i>Electromigration dans les métaux</i> .....	11
I.3.1.1.	La « force du vent d'électrons » .....	11
I.3.1.2.	Expression du flux d'électromigration .....	13
I.3.1.3.	Les chemins de diffusion dominants .....	14
I.3.2.	<i>Les protocoles d'électromigration</i> .....	15
I.3.2.1.	Protocole "rampe unique" .....	15
I.3.2.2.	Protocole "contre-réaction" .....	16
I.3.2.3.	Méthode de la cassure spontanée .....	18
I.3.3.	<i>Les paramètres</i> .....	19
I.3.3.1.	Résistance série .....	19
I.3.3.2.	Protocole .....	23
I.3.3.3.	Environnement .....	24
I.3.3.4.	Microstructures .....	25
I.3.4.	<i>Conclusion</i> .....	27
I.4.	CARACTERISATION DES NANOGAPS .....	28
I.4.1.	<i>Caractérisation structurale</i> .....	28
I.4.2.	<i>Caractérisation électrique des nanogaps « vides »</i> .....	30
I.4.2.1.	Modélisation du courant tunnel pour une jonction plane .....	30
I.4.2.2.	Le modèle de Simmons .....	32
I.4.2.3.	Ajustement des caractéristiques I(V) par le modèle de Simmons .....	34
I.4.2.4.	Dépendance de la résistance tunnel avec la largeur du nanogap .....	35
I.4.3.	<i>Caractérisation électrique des nanogaps contenant des objets</i> .....	37
I.4.3.1.	Le blocage de Coulomb .....	38
I.4.3.2.	Le cotunneling .....	46
I.4.3.3.	L'effet Kondo .....	47

Avec ce travail de thèse, s'ouvrent les portes d'un nouveau champ de recherche pour le laboratoire. Comme à chaque nouvelle thématique, un important travail de documentation a été réalisé tout au long de ma thèse. Ce chapitre est une synthèse de ce travail bibliographique. Il regroupe tous les aspects de la réalisation de nanogaps par électromigration, de la fabrication du nanofil à la caractérisation des nanogaps. Cette étape initiale était incontournable car la synthèse qu'elle représente n'a jamais été réalisée auparavant.

## I.1. Evolution du régime de conduction au cours de l'électromigration

Au cours d'une procédure d'électromigration, les propriétés de conduction du nanofil évoluent, de pair avec les changements morphologiques qui s'y opèrent. Cette évolution est schématisée par la *Figure I-1*. Les propriétés de conduction du nanofil vont dépendre d'une longueur caractéristique : le libre parcours moyen des électrons, noté par la suite  $L_m$ . Cette longueur définit la distance moyenne qu'un électron parcourt entre deux collisions. Le libre parcours moyen est de l'ordre de 10 nm dans les films minces polycristallins. Lorsque toutes les dimensions du nanofil sont supérieures à  $L_m$ , les électrons subissent un certain nombre de chocs en le parcourant. Le courant qui traverse le nanofil dépend alors du nombre de diffusions et sa résistance est proportionnelle aux dimensions du conducteur : c'est le régime de conduction diffusif. La conduction y est régie par la loi d'Ohm. Sous l'effet de l'électromigration, le nanofil s'amincit jusqu'à ce que l'une de ses dimensions soit inférieure à  $L_m$ . Les électrons qui parcourent la zone la plus fine du nanofil (pour laquelle  $L < L_m$ ) ne subissent aucune collision : c'est le régime de conduction balistique. Dans ce cas, la loi d'ohm ne s'applique plus et on observe une quantification de la conductance (§ I.1.1, p. 7). Le nanofil s'amincit progressivement jusqu'à sa rupture, devenant ainsi un nanogap entre deux électrodes d'or. Les électrons peuvent passer d'une électrode à l'autre par effet tunnel. Le système entre alors dans le régime de conduction tunnel (§ I.4.2, p. 30). Dans le cas où un objet (agrégat d'or ou molécule) se trouve piégé dans le nanogap, les électrons passent d'une électrode à l'autre en transitant par cet objet (§ I.4.3, p. 37). Dans la suite de cette section, nous présentons plus en détail le régime balistique ainsi que les transitions entre les trois régimes qui viennent d'être décrits. Le régime tunnel ainsi que le transport dans les nano-objets sont présentés plus loin dans ce chapitre, respectivement dans les sections I.4.2, p. 30 et I.4.3, p. 37.

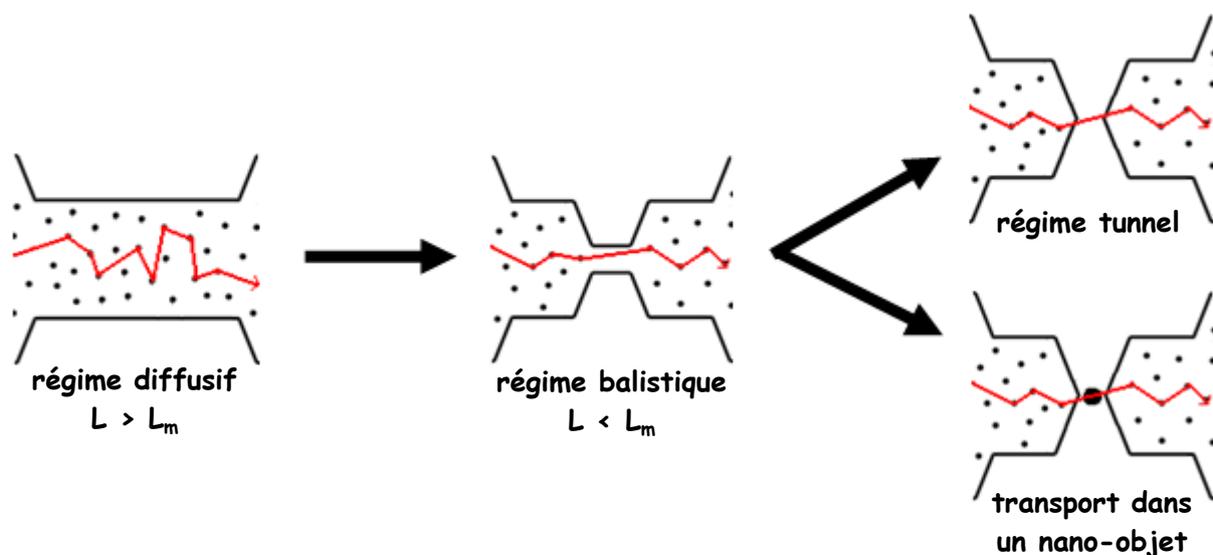


Figure I-1 : Evolution du régime de conduction au cours de l'électromigration.

### I.1.1. Le régime balistique

Lorsque l'une des dimensions du nanofil devient inférieure au libre parcours moyen des électrons, il entre dans un régime conduction dit "balistique". Un système balistique est caractérisé par le fait que les électrons qui le traversent ne subissent aucune collision. Ils traversent alors balistiquement le nanofil, sans dissiper d'énergie. Dans ce cas de figure, la loi d'ohm ne s'applique plus. Pour calculer la conductance de ces systèmes réduits, Landauer a traité le cas comme un problème de transmission. Il considère que le système se comporte comme un guide d'onde électronique, pouvant renfermer plusieurs modes appelés canaux. Dans le modèle de Landauer, la conductance est donnée par la relation suivante :

$$G = \frac{I}{V} = G_0 \sum_{n=1}^N T_n \quad (\text{I-1})$$

Cette relation est plus connue sous le nom de formule de Landauer-Büttiker. Le coefficient de transmission  $T_n$  correspond à la probabilité qu'un électron d'être transmis par le  $n^{\text{ième}}$  canal de conduction,  $0 < T_n < 1$ . La conductance totale est alors proportionnelle à la somme des probabilités de transmission des électrons dans le conducteur. Une démonstration de cette relation peut être trouvée à la référence [DAT97]. La grandeur  $G_0$  est appelée quantum de conductance et est égale à :

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = 77,5 \mu\text{S} \quad (\text{I-2})$$

où  $e$  est la charge de l'électron et  $h$  la constante de Planck. L'inverse du quantum de conductance est égal à :

$$R_0 = \frac{1}{G_0} = 12,9 \text{k}\Omega \quad (\text{I-3})$$

Pour les conducteurs idéaux, c'est-à-dire où il n'y a pas de réflexions sur les contacts,  $T_n$  est égal à 1 et la conductance devient directement proportionnelle au nombre de canaux de conduction :

$$G = G_0 N \quad (\text{I-4})$$

En réalité, ce cas est très rare et les probabilités de transmission des conducteurs réels sont généralement inférieures à 1<sup>[TAV11]</sup>. La quantification de la conductance a été observée expérimentalement dans des nano-contacts, pour de nombreux métaux<sup>[KRA93],[SCH98],[CAL09],[PRI09]</sup>. La figure (*Figure I-2-a*) présente l'évolution de la conductance d'un nanofil d'or soumis à une procédure d'électromigration. Dans le dernier stade de l'électromigration (c'est-à-dire juste avant que le nanogap ne se forme), on observe que la conductance diminue par paliers. Une étude menée en microscopie électronique en transmission pendant la formation de nano-contacts d'or a permis d'attribuer les sauts de conductance à la formation de courtes chaînes atomiques (*Figure I-2-b*).

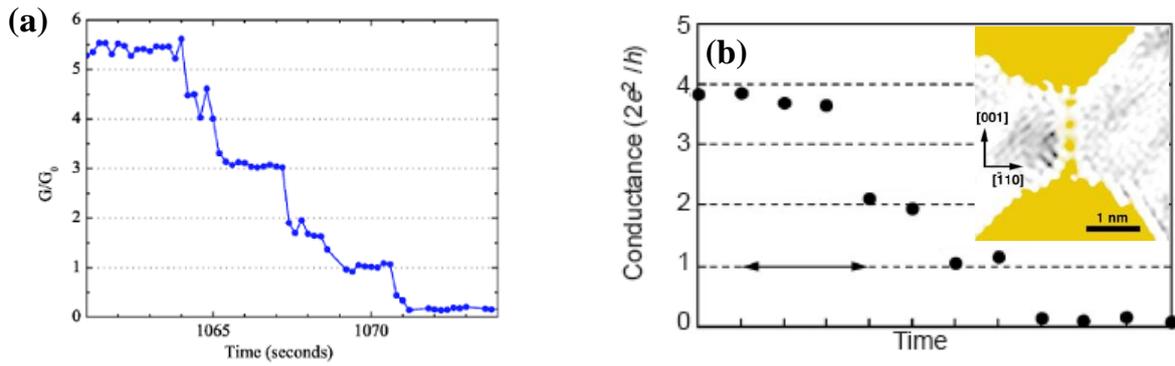


Figure I-2 : Evolution de la conductance (normalisée par  $G_0$ ) en fonction du temps (a) lors du dernier stade de l'électromigration d'un nanofil d'or. Cette figure est extraite des travaux de [STR05]. (b) D'un nano-contact en or formé au moyen d'un microscope à effet tunnel, entre la pointe du microscope et un îlot d'or déposé sur un substrat de cuivre. (inset) Image prise en microscopie électronique en transmission d'un nano-contact. Extrait de [OHN98].

### I.1.2. Transition entre les différents régimes de conduction

La Figure I-3-a, extraite des travaux de Wu et collaborateurs<sup>[WU07]</sup>, présente les évolutions de résistance de deux nanofils au cours de procédures d'électromigration similaires. Ces courbes comportent trois régions distinctes, correspondant aux différents régimes de conduction atteints par le nanofil à mesure de son amincissement :

- I : le régime diffusif
- II : le régime quasi-balistique
- III : le régime tunnel

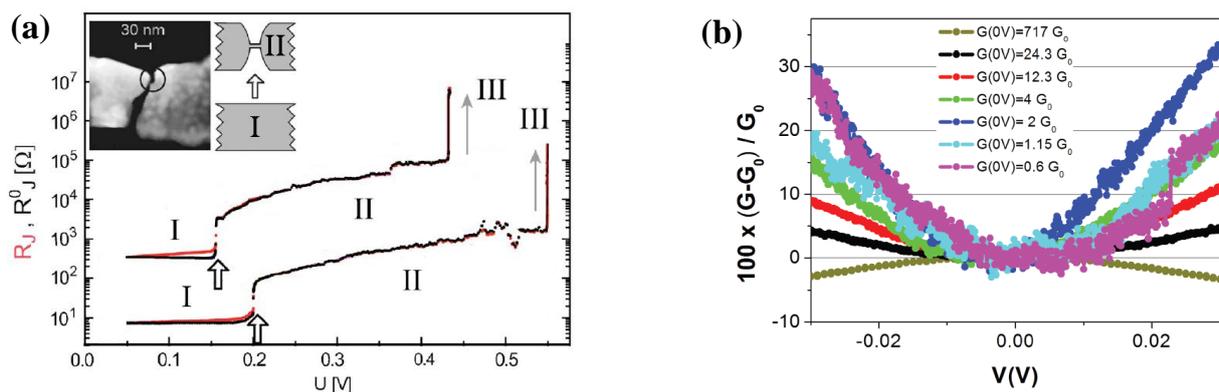


Figure I-3 : Transitions entre les différents régimes de conduction au cours de l'électromigration. (a) Evolution de la résistance du nanofil en fonction de la tension appliquée. Les flèches indiquent les transitions entre les différents régimes. Extrait de [WU07]. (b) Conductance différentielle normalisée par rapport à  $G(0V)$  en fonction de la tension, mesurée à différents stades de la procédure. Extrait des travaux de [BEA11].

Les transitions entre ces trois régimes de conduction apparaissent clairement dans le comportement de la résistance. Elles sont marquées par une augmentation brusque et de plusieurs ordres de grandeurs de la résistance du nanofil (indiquées par des flèches). Dans le régime diffusif, la résistance du nanofil augmente sous l'effet du chauffage par effet Joule (courbe rouge de la *Figure I-3-a*). Une étude du régime quasi-balistique réalisée par Beaufrand et collaborateur montre que les caractéristiques courant-tension sont non-linéaires et les caractéristiques de conductance différentielle-tension de forme parabolique (*Figure I-3-b*). La non-linéarité des  $I(V)$  peut être due à la création de canaux tunnels en parallèle avec les canaux balistiques et/ou à la présence d'états localisés impliquant des phénomènes d'effet de résonance.

## I.2. Fabrication des nanofils : film et géométrie

La réalisation de nanogaps entre deux électrodes d'or par électromigration débute par la fabrication des nanofils. Les substrats de Si/SiO<sub>2</sub> avec des couches d'oxydes d'épaisseurs variant de 50 nm à 500 nm sont les plus couramment utilisés. Certains groupes utilisent cependant d'autres types de substrats : avec membranes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour des observations en microscopie électronique à transmission<sup>[STR06],[HEE07],[STR08]</sup>, des substrats de verre<sup>[XIA09]</sup> ou encore des substrats GaAs<sup>[HOU05]</sup>.

Comme expliqué en introduction, l'électromigration est une technique compatible avec l'insertion d'une électrode de grille. Cette électrode va permettre de sonder les états quantiques d'une molécule ou d'autres objets piégés dans le gap (§ I.4.3, p. 37). Il existe deux géométries de grille. La plus répandue est la grille arrière, dont un exemple est proposé en *Figure I-4-a*. Actuellement, le matériau le plus fréquemment utilisé pour la fabrication des grilles arrière est l'aluminium recouvert d'une fine couche d'oxyde de seulement quelques nanomètres. La réalisation de ce type de grille nécessite une étape de lithographie supplémentaire avant la réalisation des nanofils. Récemment, A. Mangin a développé une géométrie de grille latérale, présentée en *Figure I-4-b*. Cette grille est réalisée en or, dans la même étape de lithographie que les nanofils. Elle ne nécessite donc pas d'étapes de fabrication supplémentaires. Malgré un pouvoir de couplage beaucoup plus faible que la grille arrière en aluminium, la grille latérale possède l'avantage d'être compatible avec une caractérisation en microscopie électronique à transmission.

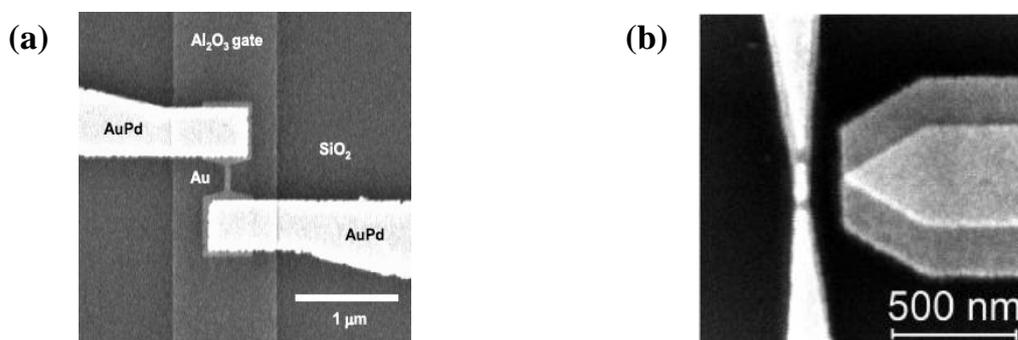
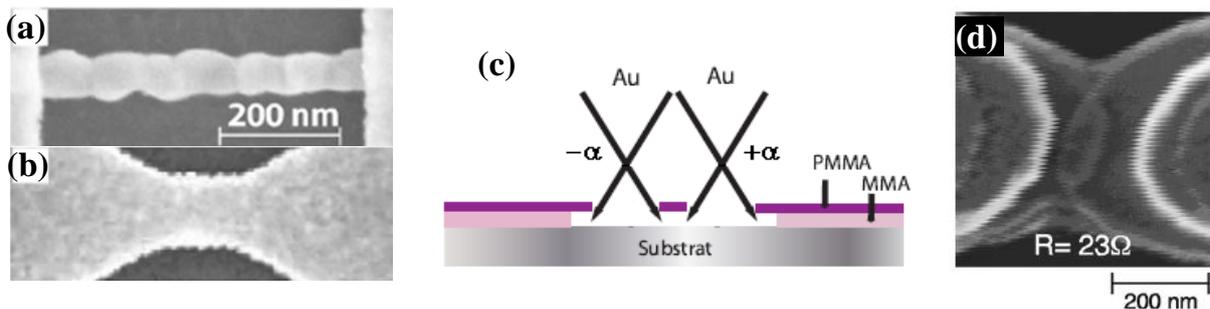


Figure I-4 : (a) Image en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un nanofil d'or réalisé sur une grille Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Extrait de [OSO08]. (b) Image MEB d'un nanofil d'or à côté d'une grille latérale en or. Extrait de [MAN09a].

On trouve essentiellement deux géométries de nanofils dans la littérature. L'une consiste en un fil long de quelques microns, comportant une constriction en son milieu « bow tie » (*Figure I-5-a*). L'autre géométrie consiste simplement en un long fil fin « long wire » (*Figure I-5-b*). Les constriction des nanofils de type « bow tie » ont des largeurs comprises entre 50 et 200 nm et des longueurs allant de 50 et 600 nm. Les nanofils de type « long wire » sont quant à eux larges de 60 à 100 nm et long de 500 à 700 nm. Ces nanofils sont réalisés à partir de procédés classiques de lithographie électronique, évaporation et lift-off. Les couches d'or sont évaporées normalement à la surface de l'échantillon, à des vitesses de dépôt de 0,1 à 1,3 nm/s et ont des épaisseurs typiques de 15 nm à 40 nm. Celles qui sont directement évaporées sur substrats Si/SiO<sub>2</sub> (sans grille) comptent en plus une couche d'adhérence de chrome ou de titane de 2 à 7 nm d'épaisseur.

Une autre technique de fabrication des nanofils consiste à réaliser une évaporation de la couche d'or sous angles à travers un pont suspendu de résine<sup>[PAR99],[STR05],[WU07]</sup>. Le schéma en *Figure I-5-c* illustre la technique. L'or est évaporée successivement à des angles  $+\alpha$  et  $-\alpha$  par rapport à la normale. Le recouvrement des deux couches définit une zone dans le nanofil où l'épaisseur d'or est plus faible (*Figure I-5-d*). La zone de recouvrement permet de localiser l'électromigration et de diminuer la résistance de contact.



*Figure I-5 : (a) et (b) images MEB des géométries « long wire » et « bow tie ». L'échelle de l'image (a) s'applique aussi à l'image (b). Extraits de [TAY07]. (c) Représentation schématique de la technique d'évaporation sous angles. Figure extraite de [BEA11] (d) Image MEB d'un nanofil réalisé par la technique d'évaporation sous angles, au niveau de la zone de recouvrement. Image extraite de [PAR99].*

Les contacts électriques macroscopiques sont réalisés avant ou après les nanofils par lithographie (optique ou électronique), évaporation et lift-off. Ils sont le plus souvent constitués d'une couche d'or de 20 à 400 nm d'épaisseur. Une couche d'adhérence de chrome ou de titane est ajoutée sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Une fois le dispositif terminé, l'échantillon peut être placé dans un plasma oxygène. Cette étape a pour but d'enlever d'éventuels résidus organiques provenant des étapes de nanofabrication et pouvant se retrouver piégés dans le nanogap après électromigration.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que la forme ainsi que l'épaisseur du nanofil et des contacts jouent un rôle important dans la procédure d'électromigration, de part leurs résistances respectives.

### 1.3. Electromigration

#### 1.3.1. Electromigration dans les métaux

##### 1.3.1.1. La « force du vent d'électrons »

Bien que largement étudié, le phénomène d'électromigration reste encore de nos jours loin imparfaitement compris. L'électromigration décrit le mouvement des atomes d'un métal conducteur sous l'effet de fortes densités de courant. Ce phénomène découvert il y a plus d'une centaine d'années<sup>[GER61]</sup> a été identifié dans les années soixante comme étant à l'origine de la destruction des interconnexions en aluminium des circuits intégrés<sup>[BLE67]</sup>. Dès lors, devant les enjeux commerciaux pour l'industrie de la microélectronique, de nombreuses études ont été menées dans le but d'améliorer la durée de vie de ce type de circuits. Ces études à l'origine focalisées sur l'aluminium ont permis d'identifier les principaux mécanismes mis en jeu dans le processus d'électromigration. Il a été admis qu'un film mince conducteur soumis à une forte densité de courant (typiquement de l'ordre de  $10^8$  A/cm<sup>2</sup>) est le siège de deux forces respectivement appelées « force directe » et « force du vent d'électrons ». La force directe  $\vec{F}_d$  est une force électrostatique provenant de l'action directe du champ électrique extérieur sur les ions du conducteur. La force du vent d'électron  $\vec{F}_v$  résulte d'un transfert de moment cinétique lors de la collision entre les porteurs de charges et les défauts (lacune, joint de grain, dislocation) du réseau. Le mouvement des atomes est gouverné par une force nette résultant de la compétition entre la « force directe » et la « force du vent d'électrons ». Cette force est donnée par la relation :

$$\vec{F} = \vec{F}_d + \vec{F}_v = Z^* e \vec{E} \quad (\text{I-5})$$

où  $-e$  est la charge de l'électron et  $E$  est le champ électrique appliqué. Le terme  $Z^*$  représente la charge effective des ions soumis à l'électromigration. C'est une mesure de l'interaction ions/électrons. Ce terme prend en compte les effets électrostatiques et du vent d'électrons. La « force du vent d'électron » est directement proportionnelle au champ électrique appliqué. La caractérisation structurale des échantillons après électromigration dans les nanofils d'or (*Figure I-6-b*) met en évidence la formation de trous du côté de l'électrode négative (cathode) et d'accumulation de matière du côté de l'électrode positive (anode)<sup>[ONE07],[HEE07]</sup>. Ces observations indiquent que l'électromigration dans les nanofils d'or induit un déplacement des ions de la cathode vers l'anode, dans le sens du vent d'électrons. Dans ces systèmes, les contacts électriques beaucoup plus larges que les nanofils se comportent comme des réservoirs de température. En conséquence, lorsque la matière se déplace sous l'effet de l'électromigration dans le nanofil (de la cathode à l'anode), les ions quittant la cathode ne sont pas remplacés aussi rapidement qu'ils ne quittent leur position. Ce mécanisme donne alors lieu à la formation de trous à l'électrode négative, là où le gradient de température est maximum<sup>[DUR99]</sup>. Plus généralement, le même phénomène est observé dans les lignes d'interconnexions en aluminium et en cuivre des circuits intégrés<sup>[TU92]</sup>. Par conséquent, lors du processus d'électromigration, la force du vent d'électrons domine la force directe. Dans les

métaux, ce sont donc en grande partie les échanges de quantité de mouvement entre les ions du réseau et les électrons de conduction qui sont responsables de l'électromigration.

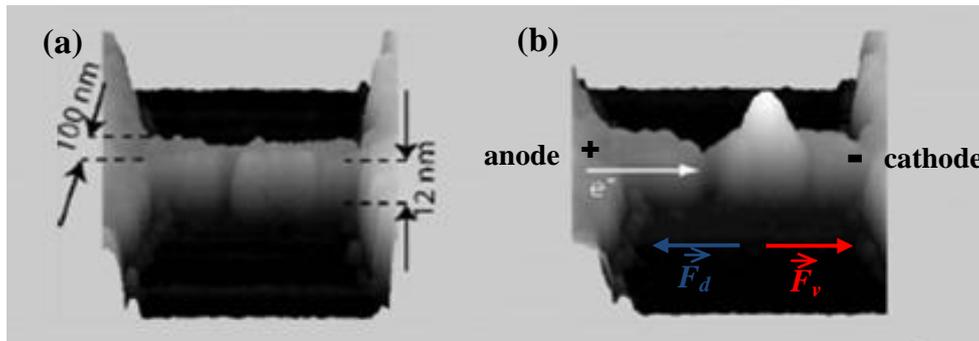


Figure I-6 : Image en Microscopie à Force Atomique d'un nanofil d'or (a) avant électromigration. (b) Après électromigration on observe la formation d'un trou du côté de la cathode et d'une butte du côté de l'anode. Figures extraites des travaux de [ONE07].

La première description de la force motrice, telle qu'elle vient d'être énoncée, a été publiée indépendamment par V. B. Fiks en 1959<sup>[FIK59]</sup> et H. B. Huntington et A. R. Grone en 1961<sup>[HUN61]</sup>. Dès lors, la discussion théorique autour du phénomène d'électromigration a connu un intérêt considérable en physique du solide. La difficulté pour les théories de l'électromigration réside dans le fait d'exprimer la force du vent d'électron et la charge effective  $Z^*$ . C'est justement parce qu'il est difficile de quantifier et de calculer les forces agissant sur les échantillons dans les conditions expérimentales que les résultats expérimentaux sont décrits par des formules semi-empiriques. Un bon exemple est l'équation de Black<sup>[BLA69]</sup> qui donne une bonne description de la durée de vie des lignes d'interconnexion des circuits intégrés. Le *Tableau I-1* donne des valeurs de charges effectives obtenues théoriquement et expérimentalement pour différents matériaux<sup>[BLE75]</sup>. La charge effective est généralement négative. Cela traduit le fait que la matière se déplace dans le même sens que le vent d'électrons. D'autre part, une faible valeur de  $Z^*$  va correspondre à un faible transfert de quantité de mouvement. Les valeurs calculées à partir des théories de l'électromigration présentent un bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement.

Matériau	$Z^*$ mesuré	$Z^*$ théorique
Au	-9.5 à -7.5	-7.6 à -6.6
Ag	-8.3	-6.2 à -5.5
Cu	-4.8	-6.3 à -5.4
Al	-30 à -12	-25.6 à -20.6
Pb	-47	-44

Tableau I-1 : Valeurs expérimentales et théoriques de la charge effective  $Z^*$  pour différents matériaux. Valeurs extraites de [TU92].

### I.3.1.2. Expression du flux d'électromigration

Sous l'effet de l'électromigration, les ions métalliques vont se déplacer dans le réseau cristallin grâce à ses défauts. Les défauts du réseau cristallin peuvent être ponctuels comme les lacunes mais aussi linéaires (dislocations) ou bidimensionnels (joints de grains, surfaces). Le phénomène d'électromigration dans les lignes d'interconnexion est couramment décrit par le formalisme de la diffusion sous l'effet d'une force de transport<sup>[ESE06],[DOY09]</sup>. La matière déplacée sous l'effet d'une force de transport, crée un gradient de concentration qui génère un second flux dans la direction opposée. Le flux de matière total (ou flux d'électromigration)  $\vec{j}_m$  est alors la somme du flux de matière induit par le gradient de concentration, dont l'expression nous est donnée par la première loi de Fick, et celui causé par l'action de la force motrice (*Equation (I-6)*) :

$$\vec{j}_m = \frac{cD}{k_B T} [Z^* e \rho \vec{j} - \Omega \vec{\Delta} \sigma] \quad (I-6)$$

Le premier terme de l'*Equation (I-6)* correspond alors à l'effet direct de la force motrice sur les ions du métal. Le champ électrique y est exprimé en fonction de la résistivité du métal  $\rho$  et de la densité de courant  $\vec{j}$ . Le second terme de l'*Equation (I-6)* matérialise l'apparition d'un gradient de concentration au cours de l'électromigration, généré par le déplacement de matière au sein de la ligne. Cette force qui va dans le sens opposé de la force motrice peut alors s'opposer à l'action de la force motrice et stopper le processus<sup>[BLE75]</sup>. Dans cette équation, le flux est proportionnel au coefficient de diffusion des ions dans le réseau cristallin. Ce coefficient de diffusion suit une loi de type Arrhénius et dépend de l'énergie d'activation  $E_a$  :

$$D = D_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (I-7)$$

$D_0$  est une constante,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

L'équation (*I-6*) montre que le processus d'électromigration est activé thermiquement. En effet, il a été démontré qu'une forte densité de courant n'est pas la seule condition pour observer l'électromigration. L'autre condition est d'atteindre une mobilité atomique suffisamment importante pour produire un flux de masse substantiel. La mobilité des atomes étant activée par la température, l'augmentation de température locale par effet Joule joue un rôle clé dans l'activation du processus. Plusieurs groupes<sup>[LAM03],[TRO06]</sup> s'accordent sur le fait que la température minimale requise pour l'activer est de l'ordre de 400 K pour l'or et est indépendante de la température de l'environnement<sup>[RAM05]</sup>.

### I.3.1.3. Les chemins de diffusion dominants

La structure cristalline de la couche influence de façon importante l'électromigration. En effet, les *Equations (I-6) et (I-7)* montrent que la densité de matière déplacée dépend de l'énergie d'activation de façon exponentielle. Dans les interconnexions et les nanofils, les mouvements de matière ne se limitent pas au volume (par l'intermédiaire de lacunes) mais il peut y avoir d'autres chemins de diffusions tels que les joints de grains, les dislocations, les interfaces ou les surfaces libres. Tous ces chemins participent simultanément au transport de matière lors du passage du courant et c'est naturellement le mécanisme le plus rapide qui cause la rupture du nanofil. Ainsi, le coefficient introduit dans l'expression du flux de matière n'est qu'un coefficient de diffusion effectif. Dans le cas de l'or, l'énergie d'activation effective a été mesurée à 0,42 eV<sup>[ETZ74],[GUN97],[UME09]</sup>. Cette valeur plus faible que les énergies associées aux chemins de diffusion possibles (*Tableau I-2*), montre bien que la diffusion ne se fait pas par un chemin unique.

Les coefficients d'activation dépendent du matériau, de la structure cristalline et des propriétés de surface. Puisque le procédé de fabrication des fils influence la structure cristalline de façon importante, les énergies d'activation associées aux différents chemins de diffusion varient généralement d'un auteur à l'autre. Le *Tableau I-2* donne les énergies d'activation de différents chemins de diffusion pour l'or, l'aluminium, le cuivre et l'argent. Pour l'aluminium, l'énergie d'activation la plus faible est celle associée aux joints de grains. Les joints de grains sont donc les chemins de diffusion dominants. Pour le cuivre, c'est l'énergie d'activation liée aux interfaces qui est la plus faible. Les interfaces sont alors les chemins de diffusion dominants<sup>[DOY09]</sup>. La contribution des dislocations est généralement négligée parce qu'elles ne forment pas un chemin continu le long de la ligne. Dans le cas de l'or, l'énergie d'activation associée aux surfaces est la plus faible. Néanmoins, des études récentes<sup>[HEE07],[STR08]</sup> menées en Microscopie Electronique en Transmission pendant l'électromigration ont montré que les atomes migrent préférentiellement au niveau des joints de grains. Lorsque le fil devient transgranulaire (c'est-à-dire que la largeur du fil est inférieure à la taille moyenne de grains), les joints de grains ne participent plus au transport de matière, ce sont les chemins de diffusion de surface qui dominent l'électromigration.

Chemins de diffusion	Energie d'activation (eV)			
	Au <sup>1</sup>	Al <sup>2</sup>	Cu <sup>2</sup>	Ag <sup>4</sup>
lacunes	1,8	1,4	2,1 - 2,3	-
joints de grains	0,88	0,4 – 0,5	1,2 – 1,4	0,95
surface	0,5 <sup>3</sup> / 0,73	-	0,6 – 1,0	0,3

*Tableau I-2 : Energies d'activation de différents chemins de diffusion pour l'or, l'aluminium et le cuivre. <sup>1</sup>Extrait de [ETZ75], <sup>2</sup>Extrait de [DOY09], <sup>3</sup>Extrait de [HUA08], <sup>4</sup>Extrait de [HUM75].*

Les paramètres physiques influençant l'électromigration sont donc la densité de courant, la température locale et les défauts du film. Dans les sections suivantes, nous décrirons les différentes méthodes employées dans la littérature pour contrôler l'électromigration et ainsi obtenir des nanogaps compatibles avec l'électronique moléculaire.

### I.3.2. Les protocoles d'électromigration

#### I.3.2.1. Protocole "rampe unique"

L'idée d'utiliser le phénomène d'électromigration pour la réalisation de transistors moléculaires est née à la fin des années 90. C'est H. Park et collaborateurs<sup>[PAR99]</sup> qui ont ouvert la voie en 1999 en réalisant le premier transistor à un électron à partir de nanogaps entre électrodes d'or, obtenus par électromigration. La procédure consiste à appliquer une rampe de tension de quelques mV/s aux bornes d'un nanofil en contrôlant l'évolution du courant et de la conductance (*Figure I-7-inset*). La tension appliquée aux bornes de la jonction est augmentée jusqu'à ce que sa conductance chute brutalement aux alentours de zéro, signe que le nanofil est cassé (*Figure I-7*). La rampe est alors stoppée et la tension appliquée aux bornes de la jonction est ramenée à zéro. Cette procédure a l'avantage d'être rapide puisqu'elle ne dure que quelques minutes. Dans l'article de 1999, H. Park et collaborateurs ont exécutés cette procédure en appliquant une rampe de tension de 30 mV/s en configuration quatre pointes et dans les conditions ambiantes de température et de pression.

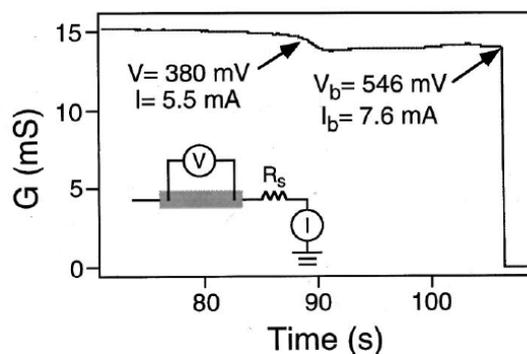


Figure I-7 : Evolution de la conductance d'un nanofil en fonction du temps au cours d'une procédure d'électromigration réalisée par Park et col. Extrait de [PAR99.]

Des études ont montré que lors des procédures "rampe unique", l'augmentation de température par effet Joule peut mener à des effets non désirés. Il a été admis<sup>[TRO06]</sup> que l'augmentation de température par effet Joule joue un rôle essentiel pour initier l'électromigration. Malheureusement, la température ne reste pas constante au cours du processus. Lorsque la taille du nanofil se réduit, la densité de courant et par conséquent la température par effet Joule augmentent. Juste avant que le nanogap ne se forme, la température locale diverge<sup>[LAM03],[TRO06]</sup> (*Figure I-8-a*) pouvant atteindre la température de

fusion de l'or. Dans les meilleurs cas, cet effet peut donner lieu à la formation de gaps larges<sup>[ZAN05],[TAY07]</sup> (de dimension supérieure à quelques nanomètres) et/ou à la présence de résidus d'or<sup>[HOU05],[MAN09-d]</sup> dans le gap. Dans les pires cas, lorsque la température de fusion de l'or est atteinte ( $T_{\text{fus}}=1064\text{ °C}$ ), la jonction peut être refondue comme l'illustre la *Figure I-8-b*. Pour obtenir des gaps appropriés à l'électronique moléculaire, il apparaît crucial que le processus soit dominé par l'électromigration et non les effets de température. Nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'il est possible de limiter ces effets de température en jouant sur différents paramètres ou en utilisant une procédure basée sur l'utilisation d'une boucle de contre-réaction.

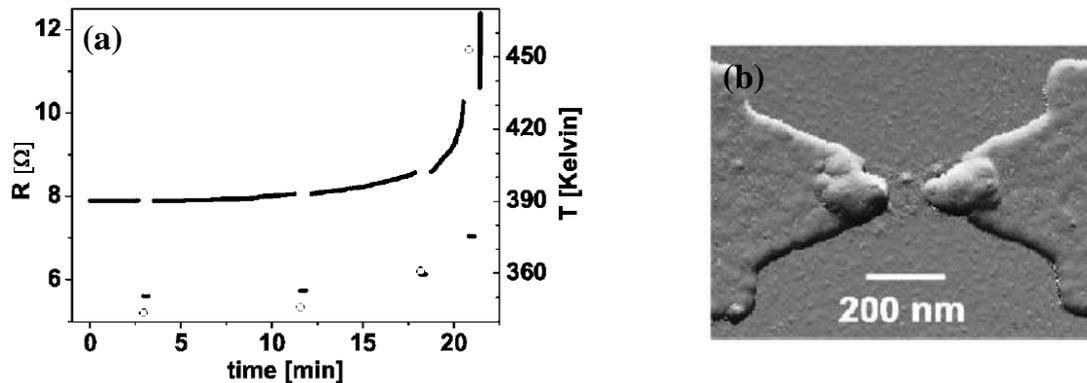


Figure I-8 : (a) Evolution de la résistance en fonction du temps lors d'une procédure d'électromigration "rampe unique" en configuration quatre pointes. La résistance à basse tension est mesurée à plusieurs instants au cours de la rampe. La température locale moyenne (cercles) est alors estimée à partir de la variation de résistance à basse et à forte tension. Juste avant que le nanofil se casse, la température locale diverge. (b) Image en microscopie à force atomique illustrant les effets de température sur un nanofil d'or. Les figures (a) et (b) sont issues de la référence [TRO06].

### I.3.2.2. Protocole "contre-réaction"

En 2005, Strachan et collaborateurs<sup>[STR05]</sup> ont développé une procédure plus élaborée, basée sur l'utilisation d'une boucle de contre-réaction. Cette procédure consiste à appliquer une succession de rampes de tension de quelques mV/s (4 mV/s dans l'article) au nanofil tout en contrôlant l'évolution du courant qui le traverse et de sa conductance. Dans le but de contrôler l'électromigration, chaque rampe est limitée par une valeur minimum de conductance définie initialement. Lorsque cette valeur est atteinte au cours d'une rampe, la rampe est stoppée et la tension aux bornes du nanofil est diminuée de 100 mV à une vitesse de 40 mV/s pour arrêter l'électromigration. La valeur minimum de conductance est augmentée graduellement à chaque rampe. Le processus est répété jusqu'à ce que la conductance de la jonction atteigne une valeur inférieure au quantum de conductance  $G_0$  ( $G_0 = 2e^2/h \approx 77\mu\text{S}$ , qui correspond à une résistance  $R_0 \approx 12,9\text{ k}\Omega$ ). L'électromigration est réalisée dans les conditions ambiantes de température et de pression. Cette procédure beaucoup plus longue que celle développée par Park et collaborateurs nécessite quelques heures pour former un nanogap.

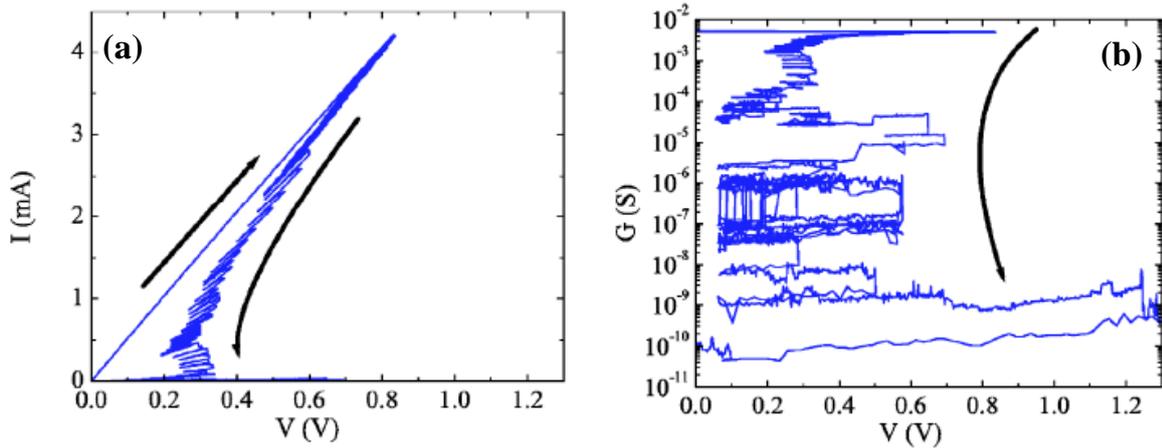


Figure I-9 : (a) Evolution du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes du nanofil au cours d'une procédure d'électromigration réalisée par Strachan et collaborateurs. (b) Evolution de la conductance (en échelle logarithmique) en fonction de la tension pour la même procédure. Les flèches noires indiquent la façon dont évoluent le courant et la conductance au cours du processus. Ces données sont extraites des travaux de [STR05].

La Figure I-10 présente l'évolution de la puissance dissipée au niveau de la jonction en fonction de la tension appliquée lors d'une procédure d'électromigration "contre-réaction". Cette figure montre que la puissance dissipée au niveau de la jonction atteint, dans le régime diffusif, une valeur relativement constante. La procédure d'électromigration "contre-réaction" permet alors un contrôle optimum de la puissance dissipée au niveau de la jonction et ainsi de la température, empêchant que le processus ne s'emballe thermiquement. Cette technique permet de prévenir des ruptures soudaines de nanofil (jonctions refondues) et apporte un contrôle sur la taille des nanogaps.

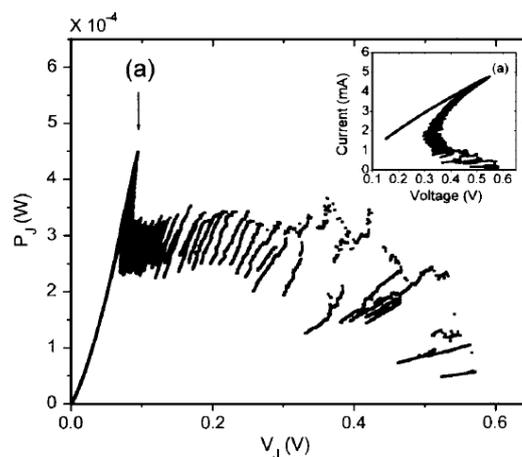


Figure I-10 : Evolution de la puissance dissipée au niveau d'une jonction  $P_j$  en fonction de la tension appliquée à ses bornes  $V_j$  au cours d'une procédure d'électromigration contrôlée. Inset : caractéristique I-V obtenue au cours de la même procédure. Extrait de [ESE05]

### I.3.2.3. Méthode de la cassure spontanée

Une autre technique développée par K. O'Neil et collaborateurs [ONE07] en 2007 tire parti de l'instabilité des nanoconstrictions d'or à température ambiante. La procédure se déroule en deux phases. Dans un premier temps, les auteurs procèdent à une électromigration de type contrôlée similaire à celle développée par Strachan et collaborateurs. L'électromigration est réalisée jusqu'à ce que la jonction atteigne une résistance de l'ordre du kilo Ohms ( $G = 1 \text{ mS}$ ), signe que le nanofil s'est réduit à seulement quelques atomes d'après les auteurs (contact atomique). La tension aux bornes de la jonction est alors ramenée à zéro pour stopper l'électromigration. La seconde phase du processus consiste à attendre que la nanoconstriction ainsi créée se casse spontanément à température ambiante, sans aucune tension appliquée à ses bornes (Figure I-11). Ce phénomène est attribué par les auteurs à une mobilité importante des atomes d'or à température ambiante. La Figure I-11 montre que la seconde phase de cette procédure peut durer de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures, d'un échantillon à l'autre.

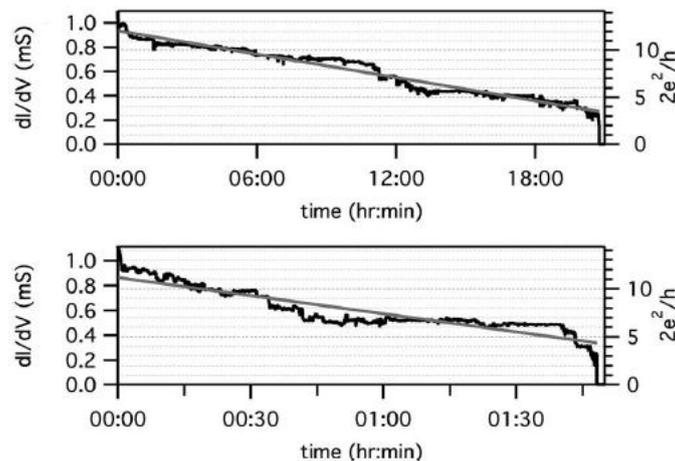


Figure I-11 : Evolution de la conductance en fonction du temps lors de la phase de cassure spontanée de la procédure développée par K. O'Neil et collaborateurs. Extrait de [ONE07.]

Les procédures d'électromigration qui viennent d'être décrites sont les trois principales approches rencontrées dans la littérature. Initialement réalisées dans les conditions ambiantes de température et de pression, les procédures "rampe unique" et "contre-réaction" peuvent être effectuées sous vide et/ou à basse température au sein d'un cryostat. Le nanogap ainsi créé est alors préservé des pollutions extérieures (molécules présentes dans l'air) et peut être caractérisé électriquement à basse température directement après la procédure d'électromigration. Au cours de ces dix dernières années, de nombreux groupes se sont inspirés de ces procédures dans le but de développer des protocoles offrant plus de contrôle sur l'électromigration.

### I.3.3. Les paramètres

Dans cette partie, nous présentons les différents paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour augmenter les performances des procédures d'électromigration décrites dans la section précédente.

#### I.3.3.1. Résistance série

Il a été démontré par plusieurs groupes<sup>[ZAN05],[SOR05],[TAY07]</sup> que la dynamique d'électromigration lors de la procédure développée par Park et col. (que nous appellerons "rampe unique" par la suite) est directement corrélée avec la résistance  $R_S$  se trouvant en série avec la jonction, dans le circuit d'électromigration. Cette résistance série inclut les résistances des pistes électriques de l'échantillon et du circuit de mesures. Les *Figure I-12-a* et *Figure I-12-b* présentent des caractéristiques courant-tension obtenues lors de l'électromigration de nanofils semblables ayant une résistance de  $80 \Omega$  et comportant respectivement des résistances séries de  $10 \Omega$  et  $1 \text{ k}\Omega$ . Bien que les deux nanofils aient subi la même procédure d'électromigration ("rampe unique"), nous constatons, à partir de ces caractéristiques, qu'ils présentent des comportements différents au cours du processus. Une fois la densité de courant critique nécessaire pour initier l'électromigration atteinte (point de rupture), le courant au sein du nanofil en série avec une résistance de  $1 \text{ k}\Omega$  chute brutalement jusqu'à devenir nul (*Figure I-12-b*). Le nanofil s'est alors totalement rompu. A contrario, le nanofil en série avec la résistance de  $10 \Omega$  présente, après le point de rupture, un courant non nul correspondant à une résistance de  $1 \text{ k}\Omega$ . L'évolution du courant se fait ensuite de façon progressive, jusqu'à ce que le nanofil se rompe totalement. A partir de ces caractéristiques, il apparaît de plus que la tension nécessaire pour initier l'électromigration est beaucoup plus importante pour de fortes valeurs de  $R_S$  ( $0,6 \text{ V}$  pour  $R_S = 10 \Omega$  contre  $6 \text{ V}$  pour  $R_S = 1 \text{ k}\Omega$ ). Le courant au point de rupture reste approximativement constant d'un nanofil à l'autre, comme attendu dans le cadre de l'électromigration.

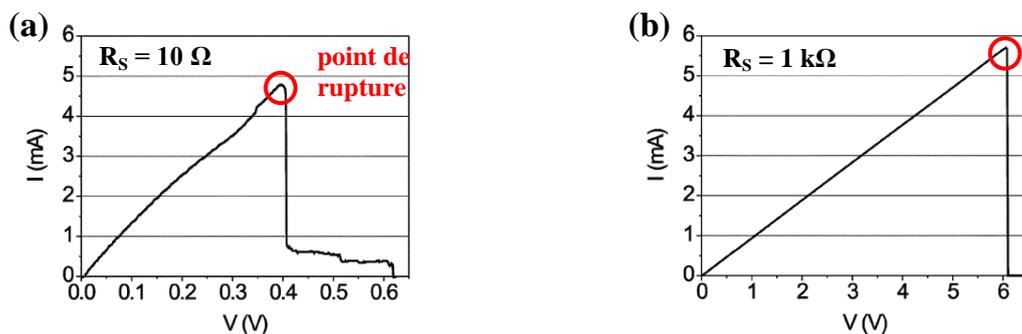


Figure I-12 : Influence de la résistance série dans le cas de la procédure d'électromigration non contrôlée. (a) et (b) Caractéristiques courant-tension obtenues au cours de l'électromigration de nanofils en série avec des résistances de  $10 \Omega$  et  $1 \text{ k}\Omega$ . Extrait de [ZAN05].

Intuitivement, la différence de comportement observée précédemment peut être interprétée comme suit : lorsque  $R_S$  est beaucoup plus importante que la résistance de la jonction  $R_J$ , une proportion importante de la tension appliquée au système se trouve aux bornes de  $R_S$  en début de procédure. Une fois la densité de courant nécessaire pour initier l'électromigration atteinte, la section du nanofil se réduit et  $R_J$  augmente. La part de la tension initialement aux bornes de  $R_S$  est alors transférée à la jonction, conduisant à une augmentation abrupte de la tension aux bornes de celle-ci (l'augmentation de tension sera d'autant plus rapide que le rapport  $R_J/R_S$  sera faible). Il en résulte une augmentation de la puissance dissipée par effet Joule et donc de la température au niveau de la jonction. La mobilité des atomes d'or augmentant avec la température, le processus d'électromigration s'accélère jusqu'à rupture du nanofil. Nous avons montré dans le paragraphe I.3.2.1 p.15 qu'une augmentation trop importante de la température locale peut avoir des conséquences dramatiques sur la formation du nanogap. D'autre part, puisqu'une grande partie de la tension est initialement aux bornes de  $R_S$ , plus  $R_S$  est importante, plus la tension à appliquer aux bornes du système devra être élevée pour atteindre la densité de courant nécessaire pour l'initier. Dans le cas où  $R_S$  est faible devant  $R_J$ , une part importante de la tension appliquée au système se trouve cette fois-ci aux bornes de la jonction. Dans ce cas, la jonction subit une augmentation de tension progressive et l'électromigration se déroule de façon beaucoup plus douce.

Pour aller plus loin, un modèle développé par Trouwborst et collaborateurs<sup>[TRO06]</sup> permet de comprendre directement l'influence de la résistance en série sur la puissance dissipée au niveau de la jonction au cours de la procédure d'électromigration. Ce modèle (uniquement valable dans le régime diffusif) établit la relation entre la puissance dissipée au niveau de la jonction au cours du temps  $P(t)$  et le rapport des résistances série  $R_S$  et jonction  $R_J$  :

$$P(t) = P_c \left( \frac{1 + (R_S / R_J(0))}{1 + (R_S / R_J(t))} \right)^2 \quad (I-8)$$

Où  $P_c$  correspond à la puissance dissipée lorsque la densité de courant critique est atteinte :  $P_c = \rho j_c^2$ .  $R_J(t)$  représente la résistance de la jonction au cours de l'électromigration. Cette grandeur augmente au cours de la procédure.

Cette équation révèle bien les deux régimes énoncés précédemment :

- Lorsque  $R_S \ll R_J$ ,  $R_S/R_J(0) \ll 1$ , la puissance dissipée au niveau de la jonction pendant le processus est indépendante de l'évolution de sa résistance  $R_J(t)$ . La puissance dissipée est alors constante et égale à  $P_c$ . La température locale reste proche de la température d'activation du processus d'électromigration et le nanogap se forme de façon progressive.

- Lorsque  $R_S \gg R_J$ ,  $R_S/R_J(0) \gg 1$ , la puissance dissipée au niveau de la jonction dépend fortement de l'évolution de  $R_J(t)$  et augmente rapidement au cours de l'électromigration. Lorsque le système atteint la limite  $R_J(t) \gg R_J(0)$ ,  $P(t) \gg P_c$ . Dans cette limite, la puissance dissipée par effet Joule au niveau de la jonction augmente dramatiquement.

En conclusion, diminuer la résistance série permet de réduire la puissance dissipée au niveau de la jonction et donc de limiter les effets de température néfastes à la formation des nanogaps. D'autre part, minimiser la résistance série permet de limiter la tension appliquée aux bornes de la jonction au moment de la formation du nanogap. Cet aspect est important puisque, au moment de la rupture, un champ électrique se développe entre les deux électrodes formées. Ce champ électrique peut être suffisamment fort ( $> 2$  V/nm) pour produire l'évaporation des ions<sup>[MAY99]</sup> et changer la configuration finale des électrodes<sup>[HEE07]</sup> donnant lieu à des nanogaps plus larges et/ou à la présence de résidus d'or au sein des nanogaps. La minimisation de la résistance série offre donc un meilleur contrôle de la procédure d'électromigration. Cela se manifeste principalement sur la taille des nanogaps créés et les rendements obtenus (Figure I-13-b). En effet, plusieurs groupes<sup>[TRO06],[TAY07]</sup> ont montré que plus la résistance série est grande, plus les nanogaps présentent des largeurs importantes (Figure I-13). La résistance série est donc un paramètre important pour la réalisation de nanogaps par la méthode "rampe unique". Le rapport  $R_S/R_J$  peut être limité en modifiant la morphologie de l'échantillon<sup>[TRO06],[DUR99]</sup> (forme, épaisseur et matériau des contacts, section du nanofil) ou le circuit de mesure<sup>[PAR99]</sup>. De plus, il est possible de s'affranchir de la résistance série en réalisant une procédure en 4 points<sup>[WU07]</sup>.

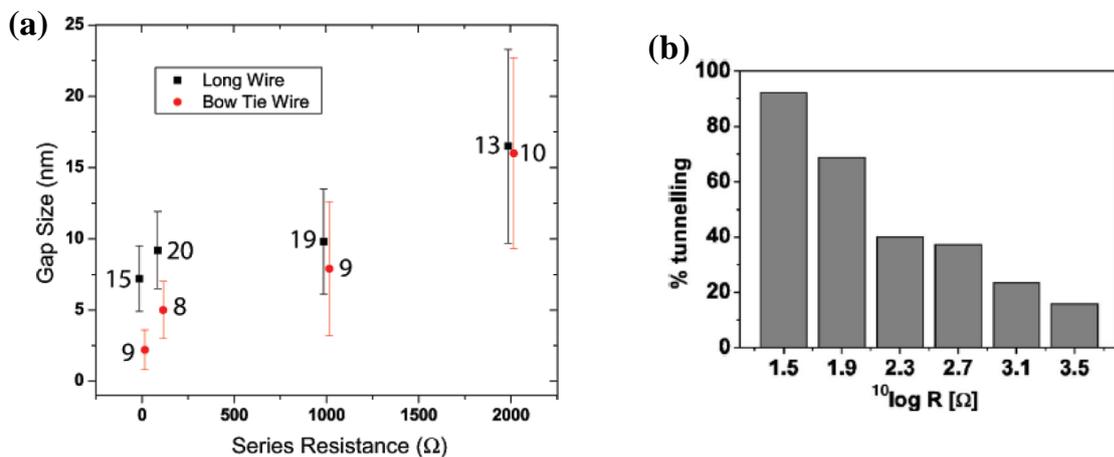


Figure I-13 : Influence de la résistance série sur la largeur finale des nanogaps obtenus par la procédure d'électromigration non contrôlée. (a) Taille moyenne des nanogaps obtenus pour deux géométries de nanofils (fil allongé et fil nœud papillon) en fonction de la résistance série. Le nombre d'échantillons mesurés pour chaque valeurs de la résistance série est indiqué sur la figure. Extrait de [TAY07]. (b) Pourcentage des nanogaps présentant un courant tunnel mesurable ( $R < 10^{12}\Omega$ ) en fonction de la résistance série. Diminuer la résistance série permet d'augmenter de 15 % à 90 % la proportion de nanogaps présentant un courant tunnel mesurable.

Nous venons de voir que la procédure d'électromigration "rampe unique" est fortement dépendante de la résistance placée en série avec le nanofil. Il est alors légitime de s'interroger quant à son influence sur le déroulement des autres protocoles d'électromigration, présentés en section I.3.2, p. 15.

La technique de rampes successives du procédé "contre-réaction" permet de limiter la puissance dissipée au sein de la jonction au cours du processus (§ I.3.2.2, p. 16). L'augmentation de résistance de la jonction se fait de façon progressive, l'électromigration se déroule alors de manière beaucoup plus douce. La puissance dissipée étant limitée par la contre-réaction, cette procédure est donc beaucoup moins sensible à la résistance série. Néanmoins, le fait que l'évolution de résistance soit contrôlée aux bornes de l'ensemble  $R_J + R_S$  peut mener à une instabilité lorsque  $R_S > R_J$ . Dans ce régime, une augmentation abrupte de  $R_J$  au cours d'une rampe peut mener à l'emballement du processus, de façon similaire à une procédure "rampe unique". D'autre part, les effets du champ développé au dernier stade de l'électromigration sont toujours présents dans le cadre de cette procédure. Toutefois, les tensions appliquées au moment de la rupture aux bornes de la jonction étant moins importante que lors d'une procédure "rampe unique" (la tension appliquée dépendant fortement de  $R_S$ ), les effets attendus auront des conséquences moindres sur la morphologie finale des nanogaps. En outre, d'après Heersche et collaborateurs<sup>[HEE07]</sup>, la présence du champ électrique dans le dernier stade de l'électromigration peut expliquer la géométrie asymétrique pointe/plan des électrodes (*Figure I-14-a*), souvent observée après électromigration par les procédures "rampe unique" et "contre-réaction".

La méthode de "cassure spontanée" ne peut être affectée par l'effet de la résistance série que lors de l'étape utilisant la procédure "contre-réaction". La rupture du nanofil se produisant sans qu'aucune tension ne soit appliquée à ses bornes permet de s'affranchir des effets de champ électriques. En conséquence, il apparaît que la probabilité de former des agrégats dans le gap est faible avec cette méthode. De plus, les électrodes formées sont plus symétriques (*Figure I-14-b*) que celles obtenues avec les deux autres procédures.



*Figure I-14 : Effet du champ électrique développé dans le dernier stade de l'électromigration sur la géométrie des électrodes (a) En présence d'un champ électrique, les électrodes présentent une géométrie asymétrique avec une cathode en forme de pointe et une anode plane. Image réalisée en microscopie électronique à balayage, extraite de [MAN09-d]. (b) En l'absence de champ électrique, les électrodes sont plus symétriques. Image obtenue par microscopie électronique en transmission, Extrait de [HEE07].*

### I.3.3.2. Protocole

Dans le but d'augmenter le contrôle sur l'électromigration, il est possible d'optimiser le protocole de différentes manières. L'une des premières consiste à polariser la jonction en tension et non en courant. Lorsque la jonction est polarisée en tension, la puissance dissipée par effet Joule évolue  $U^2/R$ . La puissance diminue alors lorsque la résistance augmente. A contrario, la puissance dissipée au sein d'une jonction polarisée en courant va augmenter avec la résistance (évolution en  $RI^2$ ). Afin de limiter le chauffage par effet Joule, il est donc préférable de polariser le système en tension. D'autre part, il est préférable d'appliquer de faibles rampes de tension (de quelques mV/s) de façon à limiter les augmentations brusques de tension aux bornes de la jonction. Les rampes de tensions montantes appliquées dans la littérature sont généralement comprises entre 1 mV/s et 40 mV/s. Les rampes descendantes, plus rapides, ont des vitesses comprises entre 40 mV/s et 400 mV/s.

Une autre possibilité pour améliorer le contrôle de l'électromigration est de diminuer le temps de réponse de la chaîne de mesure. L'objectif consiste à ramener la tension aux bornes de la jonction à zéro volt le plus rapidement possible pour stopper l'électromigration. Wu et collaborateurs<sup>[WU07]</sup> ont mis au point cette méthode en développant une électronique analogique rapide de rétroaction. Dès que le programme détecte une résistance de jonction supérieure à la résistance finale désirée, la tension aux bornes de la jonction est ramenée à zéro en 0,5  $\mu$ s. Utiliser ce procédé avec une méthode de type "rampe unique" permet d'en augmenter considérablement le contrôle. Ainsi, N. Roch et collaborateurs<sup>[ROC09]</sup> ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanogaps de dimensions compatibles avec l'électronique moléculaire en présence de résistances séries élevées. Ce procédé permet de limiter l'impact de la résistance série sur la taille finale des nanogaps, notamment dans le cas où l'électromigration est réalisée dans un cryostat ou un réfrigérateur à dilution.

Finalement, la condition d'arrêt de la dernière rampe de tension va avoir une influence sur la taille finale du nanogap. Dans le cas de l'or, on s'attend à ce que la conductance de la jonction au moment de la rupture tombe en dessous du quantum de conductance  $G_0$  ( $G_0 = 77.5 \mu$ S correspond à  $R_0 = 12,9 \text{ k}\Omega$ ) (§ I.1, p. 6). Arrêter la procédure d'électromigration lorsque la résistance de la jonction est inférieure à  $R_0$  (ou supérieure à  $G_0$ ) ne mène pas à un nanogap mais à un contact atomique<sup>[ONE07]</sup>. Le tableau présente les conditions d'arrêt utilisées par différents auteurs. Ces conditions s'échelonnent entre 10  $\text{k}\Omega$  et 129  $\text{k}\Omega$ .

Auteur	Type de procédure	Condition d'arrêt	
[YU04]	contre-réaction	$R > 100 \text{ k}\Omega$	$\Leftrightarrow G < 0.13 G_0$
[HOU05]	contre-réaction	$R > 50 \text{ k}\Omega$	$\Leftrightarrow G < 0.26 G_0$
[WU07]	rampe unique	$R > 100 \text{ k}\Omega$	$\Leftrightarrow G < 0.13 G_0$
[ROC09]	rampe unique	$R > R_0 = 12,9 \text{ k}\Omega$	$\Leftrightarrow G < 1 G_0$
[MAN09]	contre-réaction	$R > 129 \text{ k}\Omega$	$\Leftrightarrow G < 0.1 G_0$
[XIA09]	contre-réaction	$R > 10 \text{ k}\Omega$	$\Leftrightarrow G < 1.29 G_0$

Tableau I-3 : Exemples de conditions d'arrêt de la procédure d'électromigration extraites de la littérature.

### I.3.3.3. Environnement

Les travaux de Mangin et collaborateurs<sup>[MAN09-d]</sup> ont montré que la température de l'environnement a une influence sur la formation d'agrégat d'or dans le nanogap. En réalisant des procédures d'électromigration à 4K et à température ambiante, ils ont observé qu'une proportion plus importante des nanogaps électromigrés à basse température renferme des agrégats. De façon à limiter la formation d'agrégats dans le nanogap, il apparaît alors préférable de procéder à l'électromigration à température ambiante. Néanmoins, Taychatanapat et collaborateurs<sup>[TAY07]</sup> ont observé que les nanogaps électromigrés à température ambiante sont plus larges que ceux électromigrés à 4 K. La différence observée peut être due à la relaxation des électrodes d'or à température ambiante, juste après électromigration. Comme le montre la *Figure I-15*, cet effet mène à long terme à une modification importante de la morphologie du nanogap. Dans le but d'obtenir des nanogaps les plus petits possibles, il apparaît alors préférable de procéder à l'électromigration, à basse température. Le choix de la température de travail n'est alors pas chose facile puisque l'on souhaite généralement obtenir les nanogaps les plus petits et ne renfermant pas d'agrégats. D'autres groupes<sup>[RAM05],[TRO06]</sup> ont montré que la température locale nécessaire pour initier l'électromigration est indépendante de la température de l'environnement. Mangin et collaborateurs<sup>[MAN09-b]</sup> n'ont, de plus, pas noté de différences selon que le processus se déroule à l'air, sous vide ou dans un environnement humide.

La nature du substrat peut également avoir une influence sur l'électromigration. L'un des premiers effets du substrat est la dissipation de chaleur. Durkan et collaborateurs<sup>[DUR99]</sup> ont étudié l'impact de l'épaisseur de l'oxyde SiO<sub>2</sub> sur la dissipation de chaleur au sein de substrats de silicium. Ils ont ainsi montré que plus l'épaisseur de l'oxyde est faible, plus la dissipation de chaleur à travers le substrat est importante. Les densités de courant nécessaires pour initier l'électromigration sont plus importantes dans le cas de substrats surmontés de fines couches d'oxydes. On s'attend alors à ce que les nanogaps formés soient plus larges puisque la tension appliquée au nanofil au moment de la rupture sera également plus importante (effet du champ électrique). Néanmoins, Mangin et collaborateurs<sup>[MAN09-d]</sup> n'ont pas constaté d'impact sur la taille finale du nanofil, que le substrat soit surmonté d'une couche

de SiO<sub>2</sub> de 500 nm ou d'une couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3nm. D'autre part, Strachan et collaborateurs<sup>[STR06]</sup> ont observé que les nanogaps formés sur membrane SiN<sub>x</sub> sont plus larges que ceux formés sur substrats Si/SiO<sub>2</sub>. D'autre part, le même groupe a également observé que les nanogaps formés sur membranes sont également plus sensibles aux décharges électrostatiques.

On peut donc s'attendre à ce que la nature du substrat influe sur la dissipation de chaleur comme l'ont observée Durkan et collaborateurs, mais aussi sur la structure cristalline de la couche d'or (taille et distribution des grains d'or) (§ I.3.3.4, p. 25). De la même façon que le substrat, la couche d'accroche peut modifier la structure cristalline de la couche d'or. Son influence sur le processus d'électromigration et la morphologie finale des nanogaps n'a pas été étudiée à ce jour.

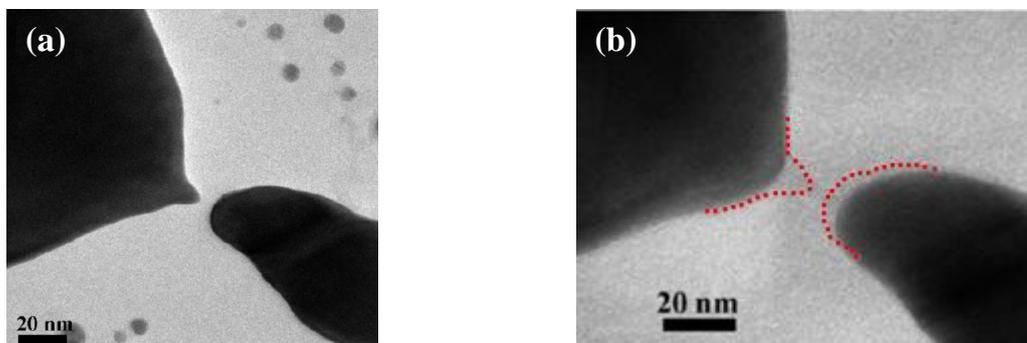


Figure I-15 : (a) Image obtenue en Microscopie Electronique en Transmission (MET) d'un nanogap entre électrodes d'or, un jour après électromigration. (b) Image MET du nanogap de la figure (a) après 4 mois à température ambiante. Les lignes pointillées rouges indiquent le contour des électrodes, tels qu'ils étaient un jour après électromigration. Sous l'effet des tensions de surface de l'or, les électrodes se sont aplanies et le nanogap s'est élargi de façon importante. Extrait de [STR06].

#### I.3.3.4. Microstructures

La microstructure des films fins polycristallins, telle que la taille et la distribution en tailles des grains, a un effet important sur le processus d'électromigration. Dans le cas de l'or, nous avons vu que le processus d'électromigration est dominé par la diffusion aux joints de grains (§ I.3.1.3, p. 14). Plus le film d'or est composé de grains de petite taille, plus il y a de joints de grains et donc de chemins de diffusion au sein du nanofil. Ainsi, diminuer la taille des grains d'or favorise l'électromigration<sup>[MAH06]</sup> et permet de diminuer la densité de courant nécessaire pour l'initier.

D'autre part, il a été montré que le rapport entre la largeur du nanofil et la taille des grains est un autre paramètre important<sup>[KNO97],[HEE07]</sup>. En fonction de la valeur de ce rapport, trois régimes apparaissent :

- dans le cas où la largeur du fil est très importante devant la taille moyenne de grain, le fil est dit dans le régime polycristallin (*Figure I-16-a*). Dans ce régime, le transport de matière est régi par les chemins de diffusion dominants, aux joints de grains et à la surface.
- dans le cas où la largeur du fil est très inférieure à la taille moyenne de grain, le fil est dit transgranulaire ou de "structure bamboo". Dans ce cas de figure, les joints de grains s'étendent alors sur toute la largeur du nanofil (*Figure I-16-c*). Ces joints de grains forment des barrières de diffusion, défavorables à l'électromigration. Il faut alors appliquer des densités de courant beaucoup plus importantes pour initier l'électromigration.
- dans le cas intermédiaire où la largeur du fil est comparable à la taille moyenne de grain, les deux structures cohabitent (*Figure I-16-b*). Le flux de matière qui diffuse le long des joints de grains dans les zones polygranulaires est alors stoppé par les barrières de diffusions que forment les joints de grains qui s'étendent sur toute la largeur du nanofil. Le stress dû à l'accumulation de masse augmente jusqu'à mener finalement à l'électromigration.

L'électromigration est alors favorisée dans le cas où la largeur du nanofil est plus importante que la taille moyenne de grain.

De plus, comme nous l'avons vu au paragraphe I.3.1.3 p. 14, les joints de grains jouent un rôle prédominant dans le processus d'électromigration des nanofils d'or. Il est alors légitimes de s'interroger sur déroulement du processus lorsque l'on supprime les joints de grains, comme dans le cas des couches épitaxiées. A ce jour, aucune étude n'a été menée dans ce sens.

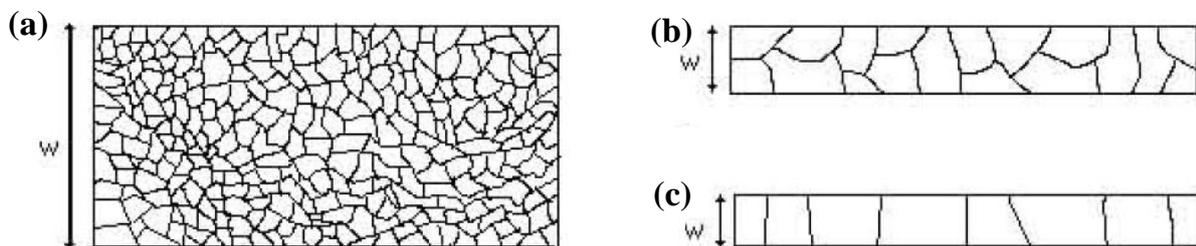


Figure I-16 : Evolution de la structure d'un nanofil polycristallin en fonction du ratio largeur de fil / taille de grain. (a) Film polycristallin. (b) Film où la largeur du nanofil est comparable avec la taille moyenne de grains. (c) Film transgranulaire ou "structure bamboo". Extrait de [ESE06].

### **I.3.4. Conclusion**

L'électromigration est un phénomène d'interactions complexes dépendant de plusieurs variables. La densité de courant, la température, la dimension des nanofils ainsi que la microstructure de la couche d'or jouent un rôle important dans le processus. Bien que la température soit nécessaire pour activer l'électromigration, une augmentation trop importante au cours du processus peut avoir des effets catastrophiques sur la taille finale des nanogaps. Limiter l'augmentation de température pendant l'électromigration se révèle alors être un enjeu majeur pour obtenir des nanogaps compatibles avec l'électronique moléculaire. Depuis la procédure développée par Park et collaborateur en 1999, de nombreuses études ont permis d'améliorer la compréhension du phénomène. Dès lors, comme nous l'avons décrit dans cette section, plusieurs solutions ont été envisagées pour limiter les effets de température et ainsi améliorer le contrôle sur l'électromigration.

## **I.4. Caractérisation des nanogaps**

Les nanogaps réalisés par électromigration, peuvent être caractérisés structurellement par différentes techniques de microscopie mais aussi électriquement par des mesures courant-tension. Ces moyens de caractérisation nous renseignent sur la structure des nanogaps. Les techniques de caractérisation structurales donnent directement des informations sur la géométrie de leurs électrodes ainsi que leurs dimensions. L'analyse quantitative de leurs caractéristiques courant-tension permet de remonter aux propriétés physico-chimiques du système et d'estimer la taille du nanogap. A partir de ces caractérisations, il est également possible de détecter la présence de petits agrégats d'or piégés dans le nanogap, issus de la procédure d'électromigration. Ces agrégats dont les dimensions peuvent aller de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres vont présenter, à basse température, des signatures de transport à un électron. Ces signatures sont similaires à celles d'autres objets tels que des molécules. Il apparaît alors essentiel de contrôler la présence de ces agrégats pour la réalisation de transistors moléculaires. En fonction de leur résolution et de la dimension des agrégats, les techniques de microscopie ne permettent pas toujours de conclure sur ce point. Pour ce qui est de distinguer les nanogaps «vides» des nanogaps contenant des agrégats, les caractérisations électriques à basse température se révèlent bien plus efficaces.

Dans cette partie, je présenterai dans un premier temps les techniques de microscopie couramment utilisées dans la littérature pour caractériser les nanogaps. Dans un second temps, je m'intéresserai aux caractérisations électriques attendues pour des nanogaps "vides". Nous verrons comment, à partir de modélisations du courant tunnel, il est possible d'obtenir les caractéristiques du système. Pour finir, je présenterai les signatures de transport à un électron, pouvant être attribuées aux effets d'agrégats d'or piégés dans le gap. A partir de ces signatures, nous verrons qu'il est possible d'estimer la taille et le nombre d'agrégats mais également la façon dont ces objets se couplent aux électrodes.

### **I.4.1. Caractérisation structurale**

La caractérisation structurale est indispensable puisqu'elle apporte directement des informations sur la géométrie, la dimension et la topographie des nanogaps. De plus, elle peut permettre de statuer quant à la présence de nanoparticules d'or dans le gap, généralement issues de l'électromigration. Dans la littérature, on recense l'utilisation de trois techniques de microscopie. Les techniques de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et de Microscopie Electronique en Transmission (MET) sont les plus couramment employées. La Microscopie à Force Atomique (AFM) est plus rarement utilisée pour imager les nanogaps.

La méthode de caractérisation structurale la plus couramment mise en œuvre est la microscopie électronique à balayage. Cette technique offre une résolution allant de 10 nm à 1 nm pour les MEB les plus performants (*Figure I-17-c*). Les différences de contraste sur l'image obtenue apportent une information qualitative sur le relief de l'échantillon. Ce procédé ne comporte qu'une contrainte au niveau de la fabrication des échantillons puisqu'il nécessite d'utiliser des substrats conducteurs, pour permettre l'évacuation des charges. Il est toutefois possible d'observer des nanogaps sur substrats isolants après métallisation de

l'échantillon. Récemment, Taychatanapat et collaborateurs<sup>[TAY07]</sup> ont pu suivre des procédures d'électromigration *in situ*, par MEB. Avec des vitesses d'acquisition de 2 à 10 images par seconde, la caractérisation temps réel leur a permis de démontrer l'influence de la résistance en série dans le processus "rampe unique" .

Malheureusement, le MEB n'a pas une résolution suffisante pour caractériser les nanogaps les plus étroits et déterminer la présence de clusters de dimensions moléculaires. Pour contourner ce problème, deux groupes<sup>[STR06],[HEE07],[STR08]</sup> ont choisi d'utiliser la microscopie électronique en transmission, qui permet d'atteindre la résolution nanométrique (*Figure I-17-[a-b]*). Cette technique est plus complexe à mettre en œuvre que la microscopie électronique à balayage puisqu'elle nécessite l'utilisation de substrats transparents aux électrons de haute énergie. Dans cette optique, les procédures d'électromigration sont accomplies sur des substrats constitués de membranes de nitrure de silicium. Afin d'étudier la dynamique de l'électromigration à l'échelle nanométrique, ces deux groupes ont réalisés des procédures *in situ*. Ces études ont permis de confirmer le rôle prépondérant des joints de grains dans le processus d'électromigration et ont mis en évidence la formation de facettes dans les derniers stades de la procédure.

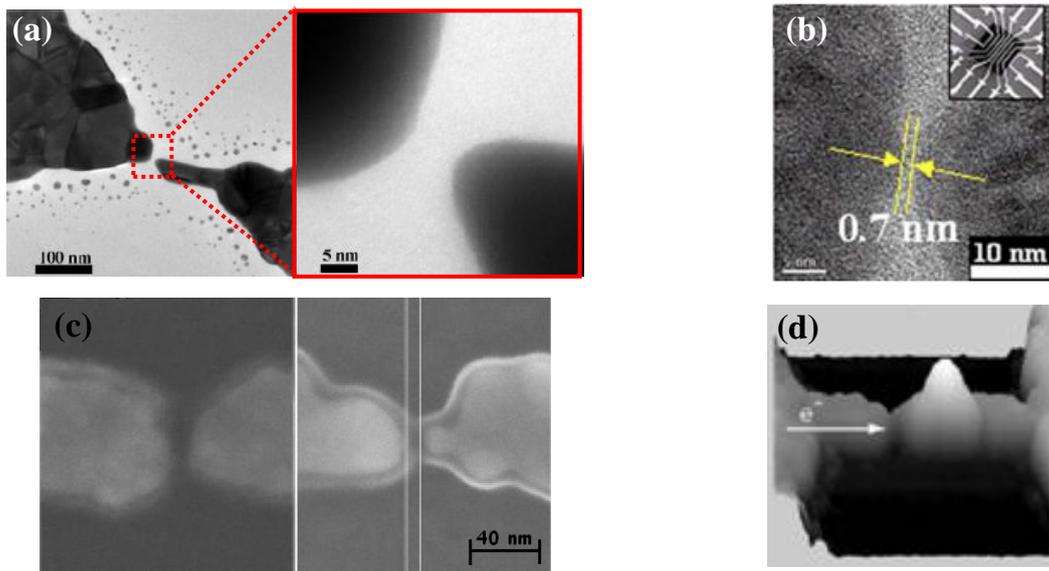


Figure I-17 : Caractérisation structurale des nanogaps par (a) et (b) Microscopie Electronique en Transmission. Figures extraites de [STR06] et [FIS06]. (c) Microscopie Electronique à Balayage, extrait de [TAY07]. (d) par Microscopie à force atomique. Le nanofil mesure 100 nm de large et a une épaisseur de 12 nm. Extrait de [ONE07].

La microscopie à force atomique, beaucoup moins utilisée, se révèle pourtant intéressante pour la caractérisation des nanogaps puisqu'elle apporte une information quantitative de la topographie des objets (images en 3 dimensions) (*Figure I-17-d*). La résolution de cette technique dépend en grande partie de la taille de la pointe utilisée pour balayer la surface de l'échantillon. Ainsi, plus le rayon de courbure de la pointe à son

extrémité est faible, plus la résolution est importante. L'inconvénient de l'AFM est que la forme géométrique de la pointe influence fortement la nature des images de surface obtenues. Cela peut introduire de grandes différences entre la topographie visualisée et la topographie réelle de l'échantillon. Il faut donc être très prudent lors de l'analyse des images obtenues.

### **I.4.2. Caractérisation électrique des nanogaps « vides »**

Les nanogaps "vides" peuvent être assimilés à des jonctions tunnel métal-isolant-métal où l'isolant est l'air ou le vide, en fonction des conditions expérimentales. Dans ce système, les électrons peuvent circuler d'une électrode à l'autre en traversant une barrière de potentiel. La forme de la barrière de potentiel dépend de la densité d'état, de la géométrie et de l'espacement des électrodes. A ce jour, peu de travaux se sont attachés à décrire la conduction tunnel dans les nanogaps en tenant compte de la géométrie et de la structure de bande exacte des électrodes. Dans la littérature, le problème du transport tunnel dans les nanogaps est le plus souvent traité en considérant un modèle de jonction tunnel planaire. Il est d'usage de comparer les caractéristiques  $I(V)$  expérimentales des nanogaps avec des expressions analytiques du courant tunnel. L'expression la plus utilisée est le modèle de Simmons<sup>[SIM63]</sup>. Ce modèle présente l'intérêt de pouvoir quantifier l'évolution de la conductance en tension par trois paramètres physiques, la hauteur et l'épaisseur effective de la barrière ainsi que l'aire d'émission des électrodes. Bien que ce modèle fournisse une estimation assez grossière de la conduction tunnel, il constitue un bon moyen de comparaison entre les échantillons, en apportant une estimation de la taille des gaps et des propriétés des électrodes. Dans cette section consacrée à la caractérisation électrique des nanogaps "vides", nous présenterons quelques caractéristiques de la conduction tunnel, le modèle de Simmons ainsi que des exemples d'ajustements extraits de la littérature.

#### **I.4.2.1. Modélisation du courant tunnel pour une jonction plane**

Le mécanisme de transmission d'un électron par effet tunnel à travers une barrière de potentiel est un problème de mécanique quantique qui ne peut être résolu analytiquement sans avoir recours à des approximations. La façon la plus simple d'aborder le calcul est d'utiliser le modèle des électrons libres, qui considère un effet tunnel élastique et la conservation des composantes du mouvement perpendiculaires aux interfaces. La *Figure I-18* schématise le problème de la transmission d'un électron de masse  $m$  et d'énergie  $E_z$ , se propageant selon l'axe  $z$  à travers une barrière de potentiel de hauteur  $U(z)$ . La fonction d'onde de l'électron a une probabilité  $P_T(E_z)$  d'être transmise et une probabilité  $P_R(E_z)$  d'être réfléchi. Le courant circulant dans la barrière est simplement la somme du nombre d'électrons susceptibles de la traverser, pondérés par leur probabilité de transmission.

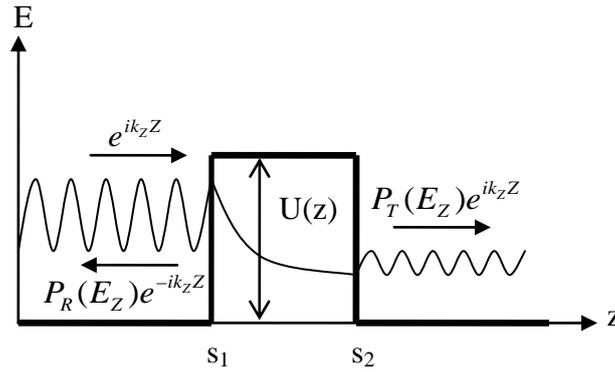


Figure I-18 : Représentation schématique de la transmission de la fonction d'onde d'un électron à travers une barrière de potentiel unidimensionnelle de forme  $U(z)$ . Une onde incidente de vecteur d'onde  $k_z$  et se propageant selon l'axe  $z$  est transmise avec une probabilité  $T(E_z)$  et réfléchiée avec une probabilité  $R(E_z)$ .

Le modèle de jonction planaire considère une conduction à travers un grand nombre de canaux moyennés sur la surface des électrodes  $A$  (aussi appelée aire d'émission). L'expression générale du courant circulant à travers une jonction tunnel planaire de surface  $A$  est donnée par la relation ci-dessous :

$$I = Ae \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_m} P_T(E_z) d(E_z) \int_{E_z}^{+\infty} (f(E) - f(E + eV)) dE \quad (I-9)$$

La fonction  $f(E)$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac donnant la probabilité d'occupation des états de chaque électrode. Il apparaît dans l'équation (I-9) que le courant tunnel dépend de la forme de la barrière. La probabilité de transmission  $P_T(E_z)$  peut être calculée numériquement ou analytiquement au prix d'approximations supplémentaires.

La Figure I-19 présente un exemple de caractéristiques courant-tension tunnels, obtenues par calcul numérique, avec le modèle de bandes paraboliques<sup>[MON07]</sup>. Les caractéristiques courant-tension  $I(V)$  sont non-linéaires (Figure I-19-a) et les courbes de conductance différentielles  $dI/dV(V)$  sont paraboliques (Figure I-19-b). A partir de ces figures, on observe que deux barrières de même épaisseur (c-à-d deux nanogaps de largeur identique) peuvent avoir des propriétés de conduction différentes.

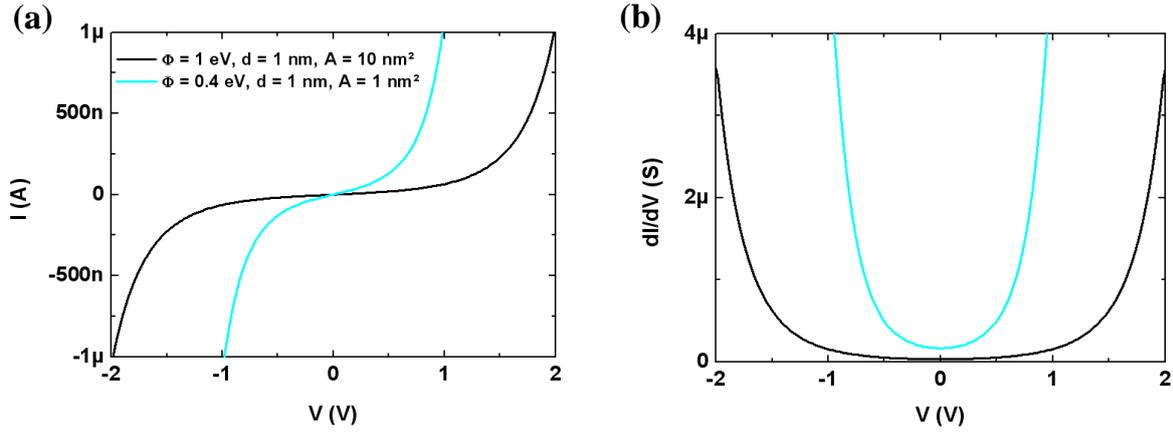


Figure I-19 : Caractéristiques (a)  $I(V)$  et (b)  $dI/dV(V)$  pour deux jonctions de paramètres différents, obtenues à partir du calcul "exact" de la probabilité de transmission des électrons dans une barrière tunnel avec le modèle de bandes paraboliques.

#### I.4.2.2. Le modèle de Simmons

La probabilité de transmission  $P_T(E_z)$  peut être calculée analytiquement en résolvant l'équation de Schrödinger à une dimension dans l'approximation WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin)<sup>[MON99]</sup>.

$$P_T(E_z) = \exp\left[\frac{-4\pi}{h} \int_{s1}^{s2} 2m(U(z) - E_z)^{1/2} dz\right] \quad (\text{I-10})$$

Dans le cas le plus simple d'une barrière de forme rectangulaire, cette probabilité de transmission est facile à calculer. Néanmoins, ce calcul n'est possible qu'à tension nulle et devient impossible lorsque la barrière se déforme à tension finie. En fonction du degré de polarisation, la barrière se déforme de façon plus ou moins importante entraînant des régimes de transports distincts. Dans le cas de faibles polarisations ( $\phi_G, \phi_D \gg eV$ ) où le travail de sortie du métal est supérieur à la tension appliquée, la barrière est faiblement déformée et devient trapézoïdale (*Figure I-20-b*). Les électrons rencontrent alors une barrière trapézoïdale de largeur  $d$ . En intégrant l'expression de la probabilité de 0 à  $d$  avec une hauteur de barrière moyenne  $U(z) = \phi - eV/2$  (par rapport au niveau de Fermi) Simmons obtient l'expression du courant suivant :

$$I = \frac{Ae}{2\pi\hbar d^2} \left[ \left(\phi - \frac{eV}{2}\right) e^{(-Cd\sqrt{\phi - \frac{eV}{2}})} - \left(\phi + \frac{eV}{2}\right) e^{(-Cd\sqrt{\phi + \frac{eV}{2}})} \right] \quad (\text{I-11})$$

avec  $C = 2\sqrt{2m}/\hbar = 10,2eV^{-0,5}nm^{-1}$  et  $\phi$  en eV. Ce modèle est bien connu sous le nom de modèle de Simmons. Comme nous allons le voir dans suite de cette section, c'est le modèle le

plus utilisé dans littérature pour l'ajustement des caractéristiques courant-tension des nanogaps. Il prend en compte trois paramètres : la hauteur de barrière à tension nulle  $\phi$ , l'aire d'émission des électrodes A et la largeur du gap d. A faible tension, la conductance dépend exponentiellement de l'épaisseur de barrière :

$$G(0) = \frac{e^2 \sqrt{2m}}{h^2} \frac{\phi}{d} e^{(-Cd\sqrt{\phi})} \quad (\text{I-12})$$

Il existe une autre expression analytique due à Brinkmann<sup>[BR170]</sup>, obtenue à partir des mêmes approximations mais prenant en compte l'asymétrie de la barrière :

$$U(z) = \phi_G + (\phi_D - \phi_G - eV) \left( \frac{z}{d} \right) \quad (\text{I-13})$$

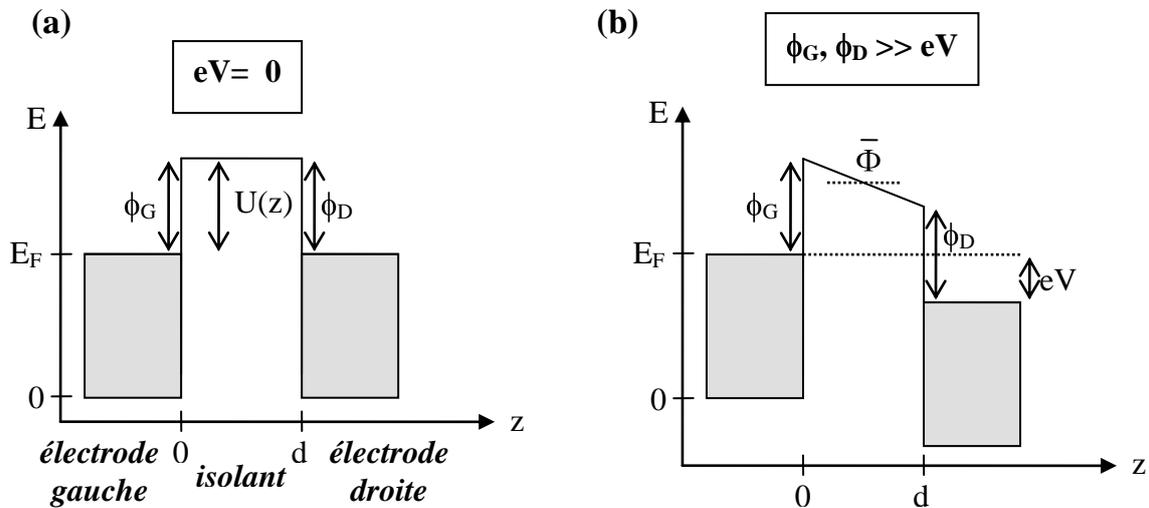
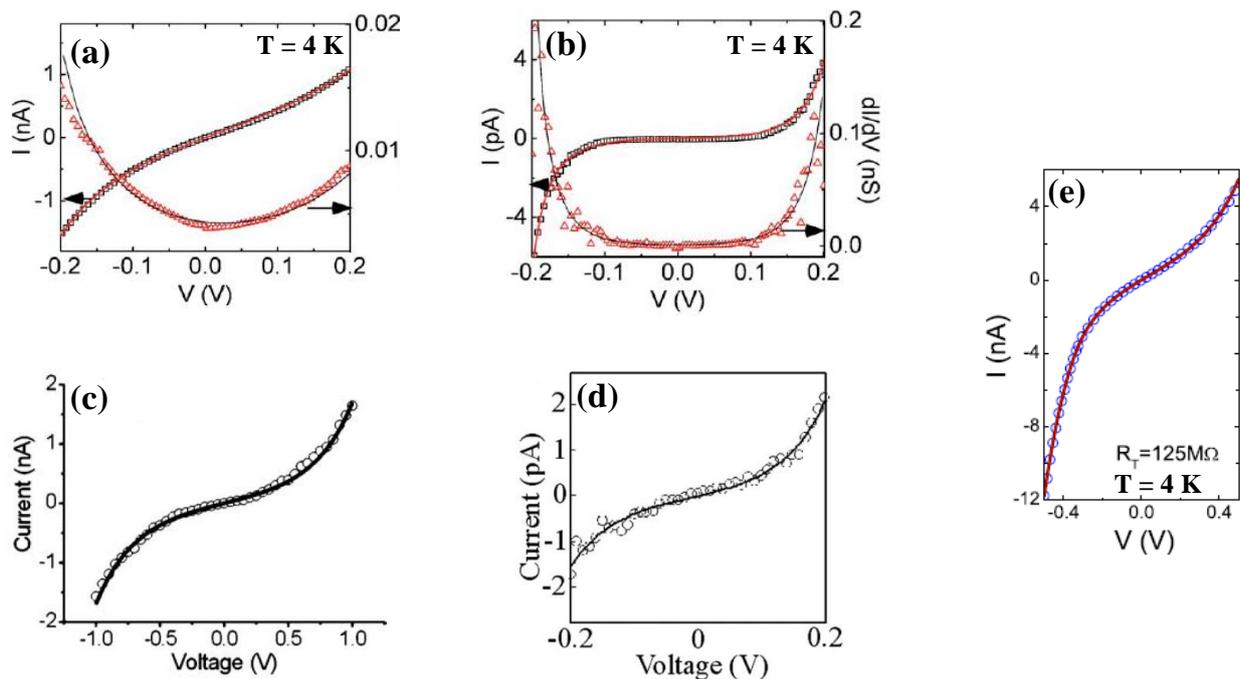


Figure I-20 : Déformation de la barrière tunnel sous l'effet d'une tension  $V$ . (a) barrière rectangulaire de hauteur  $U(z)$  et d'épaisseur  $d$ , en l'absence de polarisation. (b) sous l'effet de la tension  $V$ , les niveaux de Fermi des électrodes se décalent d'une énergie  $eV$ . La barrière se déforme et devient trapézoïdale.

### I.4.2.3. Ajustement des caractéristiques $I(V)$ par le modèle de Simmons

La *Figure I-21* montre des caractéristiques courant-tension et conductance différentielle-tension (figures (a) et (b)) de nanogaps entre électrodes d'or obtenues par plusieurs groupes. Comme le prévoient les théories de la conduction tunnel, les courbes  $I(V)$  présentent un caractère non-linéaire et les courbes de conductances différentielles sont paraboliques. On observe que les caractéristiques  $I(V)$  sont souvent dissymétriques. Cette dissymétrie est due aux différences de géométrie et de propriété de surface entre les électrodes. Les caractéristiques  $I(V)$  sont rarement mesurées à des tensions supérieures à 0,2 V dans le but d'éviter les effets de champ qui peuvent modifier la structure du nanogap.



*Figure I-21 : Caractéristiques  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$  dans le régime de conduction tunnel. Sur toutes ces figures, les points correspondent aux données expérimentales et les lignes continues aux ajustements par les modèles de Simmons ou de Brinkmann. Ces figures sont extraites des travaux de (a) et (b) [MAN09-a], (c) [AH06], (d) [NEG06] et (e) [MAN09-b].*

Les paramètres d'ajustements des caractéristiques tunnels de la *Figure I-21*, obtenus avec les modèles de Simmons et Brinkmann sont recensés dans le *Tableau I-4*. On observe une dispersion importante des ordres de grandeurs des aires d'émissions d'un auteur à l'autre. Un premier argument pour expliquer cette dispersion est simplement le fait que les systèmes obtenus varient certainement d'un groupe à l'autre. Cette dispersion peut également s'expliquer par le fait que le courant dépend exponentiellement des paramètres  $\phi$  et  $d$  et seulement linéairement de l'aire d'émission  $A$ . Le paramètre  $A$  n'a donc qu'une faible influence dans la forme de la courbe courant-tension. Il est possible d'ajuster une caractéristique courant-tension de manière identique avec un jeu de paramètres  $\phi$  et  $d$

semblables et un paramètre  $A$  variant de plusieurs ordres de grandeurs. Il faut donc être très prudent avec ce paramètre d'aire d'émission. Les dimensions des nanogaps, de quelques angströms à environ 4 nm, sont tout à fait cohérentes avec celles mises en jeu dans le transport tunnel. Les valeurs des hauteurs de barrières sont globalement très inférieures au travail de sortie de l'or massif qui est de 5,1 eV. Cette diminution d'énergie d'extraction peut être expliquée par le fait que ces modèles ne prennent pas en compte l'effet de la force image. Cet effet a pour conséquence la diminution de la hauteur et de la largeur de la barrière. Néanmoins, les hauteurs de barrières obtenues<sup>[LAM03]</sup> montrent que l'effet de la force image est insuffisant pour expliquer ces faibles valeurs. Une autre hypothèse avancée est la présence d'impuretés adsorbées sur la surface du métal des électrodes<sup>[MAN09-b],[BAG08]</sup>. Bien que les modèles de Simmons et Brinkmann soient basés sur des hypothèses idéales, ils constituent un moyen simple et rapide d'obtenir une estimation de la largeur du nanogap et de comparer les dispositifs.

	$A$ (nm <sup>2</sup> )	$\phi$ (eV)	$d$ (nm)
<b>[RAM05]</b>	12	4	0,6
<b>[NEG06]</b> <i>Figure I-21-d</i>	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,16	2,2
<b>[AH06]</b> <i>Figure I-21-c</i>	0,3	0,8	1,0
<b>[XIA09]</b>	0,14	0,196	1,6
<b>[MAN09-a]</b> <i>Figure I-21-a</i>	-	$\phi_G = 0,18$ $\phi_D = 0,58$	1,56
<b>[MAN09-a]</b> <i>Figure I-21-b</i>	-	$\phi_G = 0,23$ $\phi_D = 0,19$	3,87
<b>[MAN09-b]</b> <i>Figure I-21-b</i>	10	$\phi_G = 0,23$ $\phi_D = 1,0$	1,31

Tableau I-4 : Quelques valeurs de paramètres d'ajustement de caractéristiques  $I(V)$  tunnel par les modèles de Simmons et Brinkmann, extraites de la littérature.

#### I.4.2.4. Dépendance de la résistance tunnel avec la largeur du nanogap

Dans le régime de transport tunnel<sup>[SIM63]</sup>, le courant dépend exponentiellement de la distance entre les deux électrodes. Lorsque la distance entre les électrodes augmente, le courant et la conductance tunnel décroissent, la résistance tunnel augmente. La *Figure I-22* représente l'évolution de la résistance tunnel en fonction de l'épaisseur de barrière (ou taille du nanogap), observée et attendue dans le régime de conduction tunnel. Les courbes noires et rouges en traits pointillés sont issues du modèle de Simmons, pour deux barrières ayant des hauteurs différentes. Il peut être intéressant de comparer ces courbes à celles obtenues numériquement avec le modèle des bandes paraboliques ("exacte" par rapport aux expressions analytiques) pour des barrières identiques. Les courbes résultant du calcul numérique sont

représentées par les lignes continues noires et rouges sur la *Figure I-22*. On remarque que le modèle de Simmons surestime la résistance par rapport au calcul "exact". D'autre part, on observe que deux nanogaps de même largeur peuvent présenter des niveaux de résistance très différents.

Pour résumer, en fonction des propriétés des électrodes et de la barrière, on s'attend à ce que le courant tunnel varie de quelques nA à quelques pA avec des ordres de grandeur de résistances de quelques dizaines de MOhms à quelques centaines de GOhms. Dans la suite de ce chapitre, nous verrons que de plus faibles niveaux de résistances, typiquement de quelques dizaines de k $\Omega$ , sont caractéristiques de nanogaps contenant des agrégats.

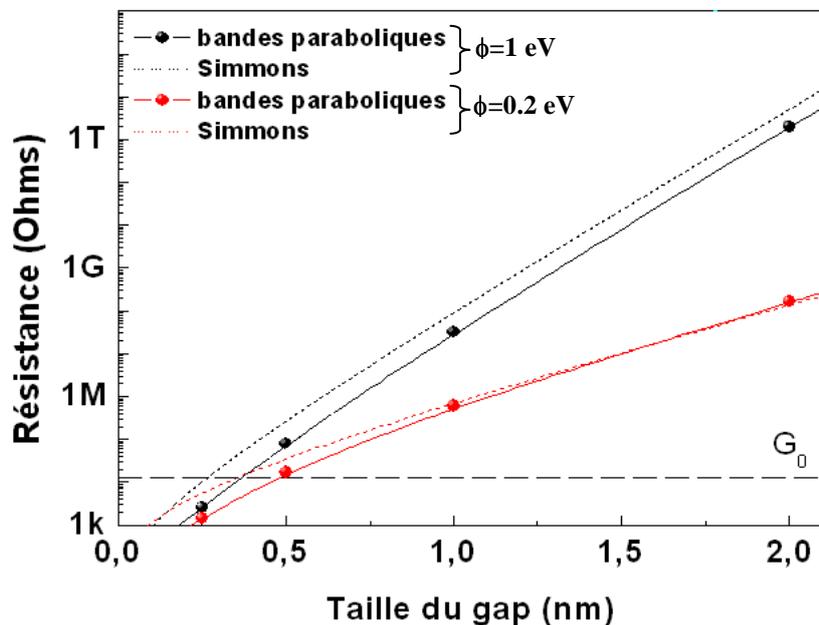


Figure I-22 : Evolution de la résistance tunnel d'un nanogap en fonction de la distance entre ses électrodes. Les courbes de couleur noire et rouge présentent les évolutions de résistance attendues théoriquement, pour deux barrières tunnel de hauteurs respectives de 1 eV et 0,2 eV avec des aires d'émission  $A$  identiques et fixées à 10 nm<sup>2</sup>. Les courbes en traits pleins sont issues de calculs numériques "exacts" basés sur le modèle des bandes paraboliques. Les courbes en traits pointillés sont issues du modèle de Simmons.

### I.4.3. Caractérisation électrique des nanogaps contenant des objets

Le système formé par un agrégat d'or ou une molécule (que l'on appellera par la suite îlot) piégé dans un nanogap peut être décrit comme un système électronique confiné, couplé par des jonctions tunnel aux électrodes source ( $R_S, C_S$ ) et drain ( $R_D, C_D$ ). Dans le cas où le système est muni d'une troisième électrode de grille, l'îlot y est couplé de façon capacitive ( $C_G$ ) (Figure I-23-a). Dans ce système, les électrodes sont considérées comme des réservoirs d'électrons libres dont le dernier état occupé est donné par leurs niveaux de Fermi  $E_{FS}$  et  $E_{FD}$ . L'îlot qui est un système confiné est constitué de niveaux discrets d'énergie  $E_N$  (pour le  $N^{\text{ième}}$  électron), espacés de  $\Delta E_N$  et occupés par un électron au maximum (Figure I-23-b).

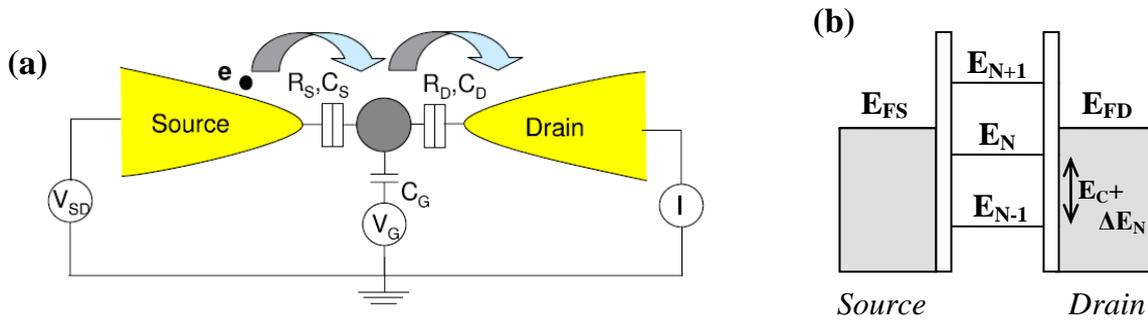


Figure I-23 : (a) Représentation schématique d'un îlot couplé par des jonctions tunnel aux électrodes source ( $R_S, C_S$ ) et drain ( $R_D, C_D$ ). L'îlot est couplé capacitivement à une troisième électrode de grille ( $C_G$ ). Extrait de [OSO08]. (b) Diagramme des niveaux d'énergie de l'îlot.

La capacité de l'îlot est égale à la somme des capacités des deux barrières et de la grille lorsqu'elle est présente :

$$C_{\Sigma} = C_S + C_D + C_G \quad (\text{I-14})$$

Sa charge est égale à la somme des charges induites par les  $n$  électrons supplémentaires, la charge d'environnement  $Q_0$  et la charge induite sur l'agrégat par l'électrode de grille  $Q_G$ :

$$Q = -ne + Q_0 + Q_G \quad (\text{I-15})$$

$Q_0$  est une charge induite sur l'îlot par son environnement électrostatique. Ainsi, la charge de l'îlot n'est jamais nulle, même lorsqu'aucune tension n'est appliquée au système. Ce paramètre qui dépend des propriétés intrinsèques du système change d'un échantillon à l'autre et ne peut être prévu. Il peut de plus varier pour un même échantillon. Il est possible de compenser l'effet de la charge d'environnement  $Q_0$  en appliquant une tension sur l'électrode de grille.

En fonction du couplage de l'îlot aux électrodes, plusieurs phénomènes de transport peuvent être observés à basse température. Dans le cas d'un faible couplage, le phénomène de blocage de Coulomb apparaît. Le transport peut alors être décrit par un processus tunnel séquentiel. Lorsque le couplage aux électrodes devient plus important, des processus tunnel d'ordre supérieur apparaissent, en plus du blocage de Coulomb. Il en existe trois types : le cotunneling élastique, l'effet Kondo (qui est un cas particulier du cotunneling élastique) et le cotunneling inélastique. Nous verrons que ces effets sont marqués par une augmentation de conductance dans des régions auparavant interdites par le blocage de Coulomb. Lorsque le couplage est fort, il y a recouvrement entre la fonction d'onde électronique et les niveaux de l'îlot. Dans ce cas, les processus tunnel cohérents dominent le transport et les effets du blocage de Coulomb disparaissent sous l'effet de la fluctuation de charge de l'îlot. De nombreux articles et travaux de thèse décrivent ces processus de façon très précise [MAN09-d]. Il n'est pas question ici de détailler la théorie du transport dans les objets de basse dimensionnalité mais seulement de donner des éléments pour identifier ces effets dans les mesures de transport, illustrés par des exemples de la littérature. Pour cette section, nous nous sommes appuyés sur un article de Osorio et collaborateurs [OSO08] synthétisant de façon très complète les effets de transport observés au sein des transistors à un électron.

#### **I.4.3.1. Le blocage de Coulomb**

Le blocage de Coulomb est un phénomène électrostatique issu de la répulsion coulombienne qui s'exerce entre les électrons. Pour ajouter un électron à l'îlot, il faut que celui-ci ait l'énergie nécessaire pour vaincre la répulsion exercée par les électrons déjà présents. Cette énergie est communément appelée énergie de charge :

$$E_C = e^2/2C_\Sigma \quad (\text{I-16})$$

A basse température, lorsque l'énergie thermique est suffisamment faible devant l'énergie de charge ( $k_B T \ll E_C$ ) et qu'aucune tension n'est appliquée au système ( $V_{sd} = 0$  V), les électrons sont bloqués par la répulsion coulombienne et ne peuvent venir charger l'îlot. Ce phénomène est le blocage de Coulomb, il est observé lorsque le couplage entre l'îlot et les électrodes est faible. Dans ce cas, l'opacité des barrières tunnel est grande devant le quantum de résistance ( $R_s, R_d \gg h/e^2$ ) et les charges restent localisées sur l'îlot. Dans ces conditions, la charge de l'îlot est quantifiée et le transport à travers de tels objets se fait de façon séquentielle.

Il est possible de sortir de cet état bloqué en appliquant une tension entre la source et le drain. Lorsque la tension est inférieure à une tension de seuil  $V_s = E_C/e$ , aucun électron ne peut venir charger l'agrégat, le courant est nul. Lorsque la tension est égale à  $V_s$ , on fournit au système une énergie suffisante pour qu'un seul électron vienne charger l'agrégat. Pour ajouter un nouvel électron, il faut une fois de plus vaincre la répulsion coulombienne et appliquer une tension égale à  $2 V_s$  et ainsi de suite... Chaque électron entré sur l'îlot peut en ressortir et

ainsi permettre à un autre électron de rentrer. On observe alors un courant électrique proportionnel au nombre d'électrons autorisés à transiter simultanément par l'îlot.

Les caractéristiques courant-tension vont présenter une zone à faible tension ( $0 < V_{sd} < V_s$ ) où le courant est nul, appelée zone de blocage ou gap de Coulomb. Pour des tensions supérieures à  $V_s$  apparaissent des marches de courant, appelées marches de Coulomb, proportionnelles au nombre d'électrons. Ces marches forment l'escalier de Coulomb et sont visibles sous forme de pics aux valeurs des tensions de seuils dans la conductance différentielle (Figure I-24).

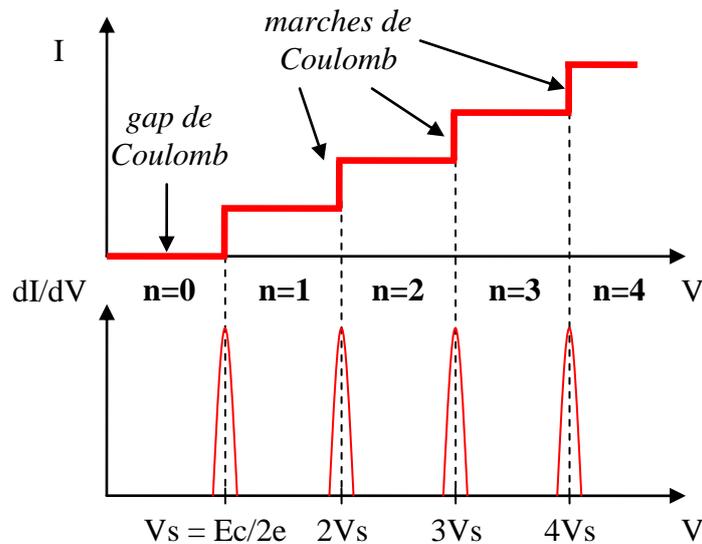


Figure I-24 : Schéma de l'escalier de Coulomb

Dans le cas où le système est muni d'une troisième électrode de grille, il existe une autre façon de sortir de cet état bloqué. Appliquer une tension à la grille modifie la charge de l'îlot ( $Q_G \neq 0$ ) et permet de translater continûment ses niveaux d'énergie. Il est alors possible de commander le passage du régime bloqué au régime non bloqué pour une tension  $V_{SD}$  fixe. C'est le principe bien connu du transistor à un électron (SET)<sup>[GRA92]</sup>.

Pour vaincre le blocage de Coulomb et ajouter un électron à l'îlot, il est alors possible de jouer sur la tension que l'on applique entre la source et le drain ( $V_{SD}$ ) mais aussi sur la tension appliquée à la grille ( $V_G$ ). Des mesures de conductance en fonction de la tension entre source et drain  $V_{SD}$  pour différentes tensions de grille  $V_G$ , permettent de tracer le diagramme de stabilité de charge du système (Figure I-25). Selon le signe de  $V_{SD}$  et si l'électron entre ou sort de l'îlot, il existe quatre situations pour lesquelles le seuil de circulation du courant est atteint (alignement du niveau de Fermi d'une des électrodes avec un niveau de l'îlot). Ces situations sont représentées par quatre droites parallèles deux à deux dans le diagramme de stabilité (droites rouges). Le long de la ligne de pente négative  $\alpha$ , le niveau de l'agrégat est

aligné avec le niveau de fermi de l'électrode drain. Le long de la ligne de pente positive  $\alpha_+$ , le niveau de l'agrégat est aligné avec le niveau de fermi de l'électrode source. Ces droites forment des parallélogrammes appelés diamants de Coulomb dont la forme est déterminée par les valeurs des capacités des jonctions tunnel  $C_S$  et  $C_D$ . Dans le cas de capacités symétriques ( $C_S = C_D$ ) les diamants de Coulomb sont de forme carrée. Chaque diamant de Coulomb représente un état de charge de l'agrégat qui augmente d'une unité lorsque la tension de grille augmente. Les diamants noirs sont des zones pour lesquelles la conduction est bloquée. Il est possible de remonter aux valeurs des capacités du système ( $C_S$ ,  $C_D$ ,  $C_G$ ) et par conséquent à l'énergie de charge  $E_c$ , à partir des pentes des droites délimitant les diamants de Coulomb et leur taille. La taille des diamants  $\Delta V_G$  mesurée entre deux points de dégénérescence successifs sur l'axe des abscisses, donne directement la capacité de couplage entre l'îlot et la grille  $C_G$ . Les pentes  $\alpha_+$  et  $\alpha_-$  ainsi que  $\Delta V_G$  sont données par les relations suivantes<sup>[OSO08],[WAR08]</sup> :

$$\alpha_+ = C_G / (C_S + C_D)$$

$$\alpha_- = -C_G / C_S$$

$$\Delta V_G = e / C_G$$

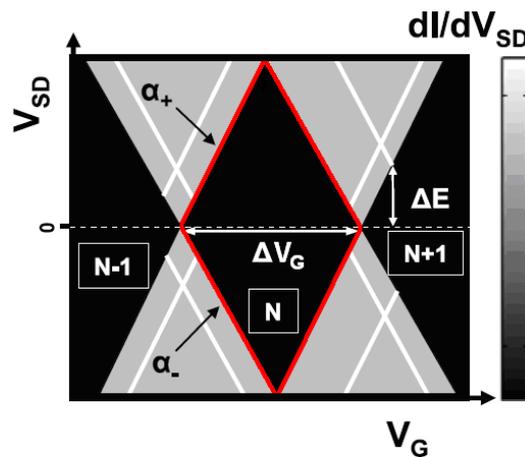


Figure I-25 : Représentation schématique du diagramme de stabilité de charge de l'îlot. Ce diagramme est une cartographie de la conductance différentielle  $dI/dV_{SD}$  en fonction de  $V_{SD}$  et  $V_G$  de l'îlot. Les diamants noirs représentent les zones de blocage de Coulomb. Les lignes blanches parallèles aux bords des diamants indiquent la conduction par les états excités. Figure extraite de [OSO08.]

Jusqu'à présent, nous avons uniquement décrit le transport des électrons par les états fondamentaux. Généralement, ce type de système comporte de nombreuses excitations. Un état excité est défini comme un niveau énergétique supplémentaire d'un état de charge donné. Il participe également à la conduction et apparaît sous forme de ligne de forte conductance parallèle aux bords des diamants de Coulomb. L'état excité impliqué va correspondre à l'état de charge sur lequel la ligne blanche s'arrête. L'espacement entre ces niveaux et le niveau fondamental  $\Delta E$  est obtenu directement sur le diagramme de stabilité, c'est la distance entre

l'axe des abscisses et le point d'intersection entre la ligne et le bord du diamant de Coulomb (*Figure I-25*). Le diagramme de stabilité de charge permet de réaliser une spectroscopie des niveaux énergétiques discrets de l'îlot.

Si on trace une ligne verticale dans le diagramme de stabilité pour une valeur de  $V_G$ , son intersection avec les lignes qui délimitent les diamants de Coulomb donne les positions des tensions de seuil pour les courbes  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$  correspondantes. Puisque les diamants de Coulomb forment des parallélogrammes, ces tensions de seuil seront régulièrement espacées. On observera alors pour un même système des valeurs de tension de seuil différentes et des zones de blocage plus ou moins importantes en fonction de la valeur de la tension de grille. Une caractéristique  $I(V)$  relate donc le comportement du système pour une seule valeur de la tension de grille. Dans le cas où le système ne possède pas de grille, la charge induite est déterminée par l'environnement électrostatique de l'agrégat (correspondant à la charge d'environnement  $Q_0$ ) et ne peut être choisie. La conduction par des états excités du système apparaît sous forme de marches supplémentaires dans les caractéristiques  $I(V)$  et de pics supplémentaires dans les courbes  $dI/dV(V)$ .

La *Figure I-26* présente des diagrammes de stabilité de charge obtenus à basse température pour des systèmes comportant du blocage de Coulomb au sein d'agrégats d'or. A partir de ces diagrammes, il est relativement simple de déterminer si le transport a lieu via un ou plusieurs agrégats. Dans le cas où plusieurs agrégats sont impliqués dans le transport, les diagrammes présentent plusieurs diamants de Coulomb avec des pentes différentes<sup>[BOL04],[OSO08]</sup> (*Figure I-26-(d,e,f)*). A contrario, les diagrammes n'ayant qu'une seule forme de diamants, comme on peut le voir sur les *Figure I-26-(a,b,c)*, sont attribués aux effets du transport à travers un grain unique.

Les diagrammes des *Figure I-26-(a,c)* présentent une forte augmentation de conductance pour un groupe de lignes parallèles entre elles. Cet effet, dû à des résistances de jonctions tunnel différentes ( $R_S \neq R_D$ ), provient simplement du fait que l'agrégat se trouve plus proche de l'une des deux électrodes<sup>[NEG07]</sup>. L'augmentation de l'une des deux résistances se traduit dans les caractéristiques  $I(V)$  par des marches de Coulomb plus marquées comme on peut le voir sur la *Figure I-28* p. 45. Les caractéristiques  $dI/dV(V)$  vont présenter des pics de conductance plus importants, correspondant à la charge de la jonction tunnel de plus forte résistance<sup>[BER08]</sup>.

Les agrégats restés piégés dans le gap suite à la procédure d'électromigration peuvent avoir des dimensions allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Dans le but de déterminer les énergies de charges de tels systèmes, Bolotin et collaborateurs<sup>[BOL04]</sup> ont caractérisé électriquement des nanogaps contenant des agrégats d'or calibrés et ayant des diamètres compris entre 5 et 15 nm. A partir des diamants de Coulomb obtenus, ils ont déterminé des énergies de charges comprises entre 50 et 15 meV. La *Figure I-27* p. 43 représente les énergies de charges obtenues par différents groupes pour des agrégats d'or et des molécules. Cette figure montre que les nanogaps renfermant des agrégats d'or, issus de la procédure d'électromigration, ont des énergies de charge généralement faibles et inférieures à 100 meV<sup>[BOL04],[OSO08]</sup>.

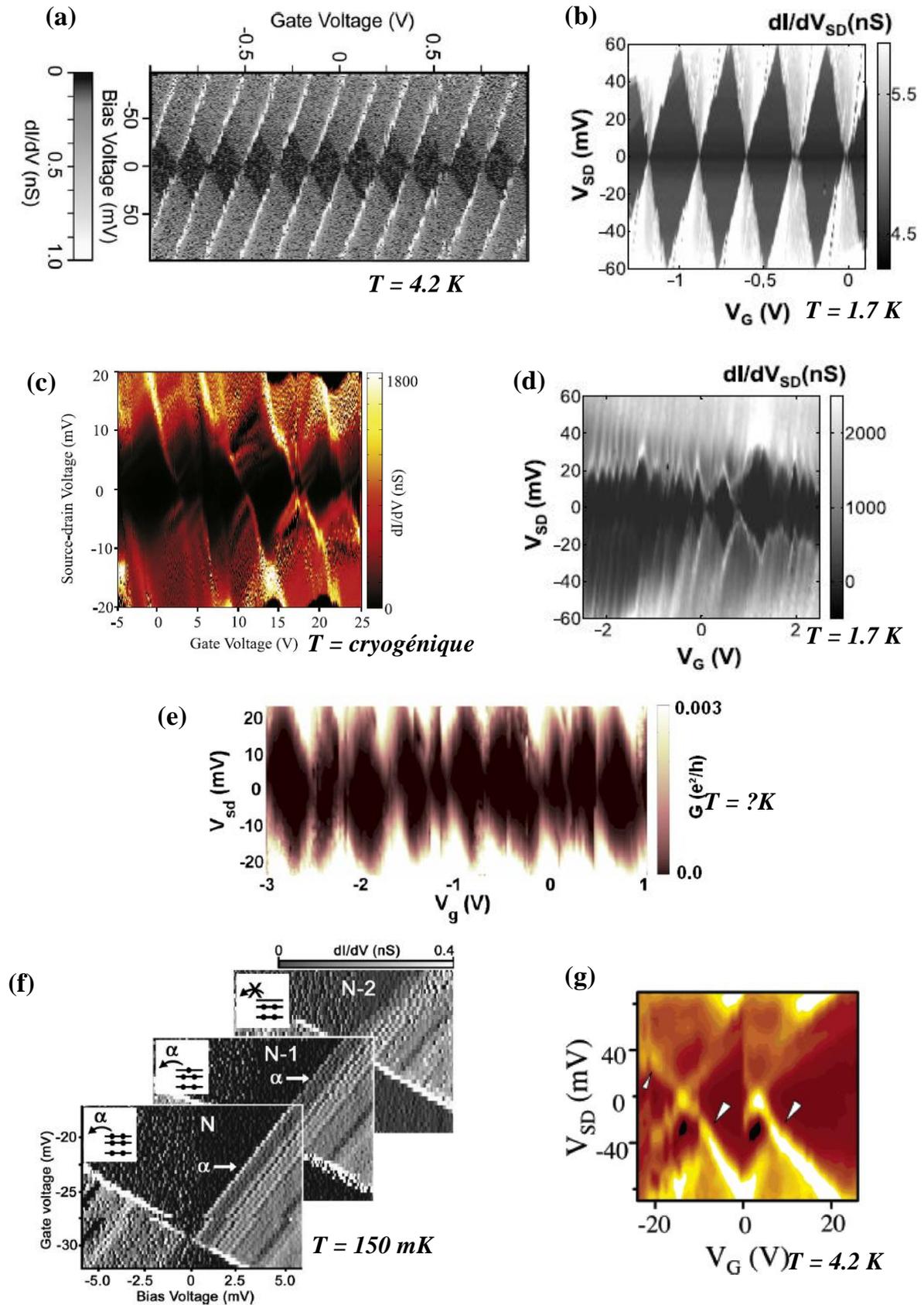


Figure I-26 : Diagrammes de stabilité de charge extraits de la littérature (a)[BOL04], (b)[OSO08], (c)[GAO09], (d)[OSO08],(e)[WAR08],(f)[BOL04], (g)[YU04]. Les diagrammes [a-f] sont attribués à la présence de un ou plusieurs agrégats d'or et g à une molécule de C60.

La plupart du temps, le dépôt des molécules pour la fabrication des transistors moléculaires se fait avant la procédure d'électromigration, augmentant ainsi la probabilité qu'une molécule se fixe dans le nanogap. Dans ce cas, il est important de pouvoir distinguer les caractéristiques électriques provenant d'agrégats d'or, de celles provenant des molécules. Un premier élément de réponse est apporté par l'énergie de charge. Les molécules dont la taille est de l'ordre du nanomètre vont avoir des énergies de charge beaucoup plus importantes que celles des agrégats et supérieures à 100 meV (Figure I-27). En conséquence, il est rare pour une molécule d'obtenir un diagramme de stabilité comportant plus de cinq états de charge. Néanmoins, l'énergie de charge ne permet pas de conclure avec certitude quant à la nature de l'objet mesuré. En effet, il est possible d'obtenir des grains d'or suffisamment petits pour donner des énergies de charges bien supérieures à 100 meV, c'est à dire situées dans la gamme des énergies de charge des molécules [MAN09-d]. La force du couplage entre l'objet et la grille peut être un indice supplémentaire. Il a été observé [OSO08] que les agrégats présentent en règle générale un couplage plus fort à l'électrode de grille qu'une molécule. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les molécules connectées aux électrodes se trouvent plus éloignées de la grille que les agrégats.

La méthode la plus fiable pour déterminer si le transport a lieu à travers la molécule ou un agrégat consiste à analyser les états excités de l'objet. Les énergies de ces états peuvent être reliées à des modes vibrationnels propres à la molécule et constituant une sorte d'empreinte digitale. Un exemple bien connu est la molécule de C<sub>60</sub> étudiée par de nombreux groupes [PAR00],[YU04],[ROC09]. Cette molécule présente un mode vibrationnel spécifique à 35 meV, indiqué par les flèches blanches sur la Figure I-26-g. Depuis, les modes vibrationnels d'autres molécules ont été étudiés [PAR02],[LLA02],[HEE06],[OSO08]. Malheureusement, selon le couplage molécule/électrodes, il n'est pas toujours possible d'observer ces états et donc de conclure.

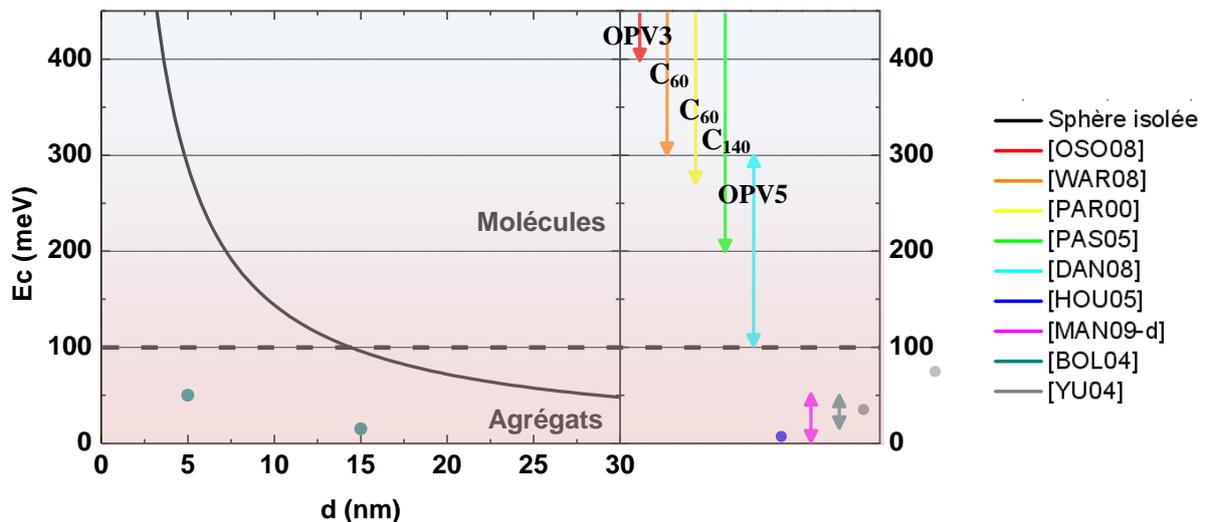


Figure I-27 : Energies de charge issues de la littérature pour des agrégats d'or et de quelques molécules. On observe que les énergies de charges correspondant aux agrégats sont plus faibles que celles des molécules et généralement inférieures à 100 meV. La courbe noire représente l'évolution de l'énergie de charge en fonction du diamètre de l'agrégat pour le modèle de la sphère isolée. Les flèches et points colorés représentent les gammes d'énergies de charges mesurées.

Nous venons de voir que l'étude d'un diagramme de stabilité de charge apporte une caractérisation très complète du système et permet dans de nombreux cas d'identifier la nature des objets se trouvant dans le gap. Dans le cas où le système ne possède pas de grille, la charge de l'îlot ne peut être modifiée et prend une valeur déterminée par son environnement électrostatique (la charge d'environnement). Une caractérisation courant-tension donne alors une vision très réduite du système. Nous allons voir qu'à partir de ces caractérisations courant-tension en température, il est toutefois possible d'obtenir des informations sur le système.

La *Figure I-28* présente des caractéristiques  $I(V)$  mesurées à basse température, typiques des effets du blocage de Coulomb. Ces courbes montrent toutes une suppression du courant à basse tension (Zero Bias Suppression), qui correspond à la zone de blocage de Coulomb. A plus forte tension, l'évolution du courant est irrégulière et asymétrique. Ces irrégularités marquées par des changements de pentes correspondent aux marches de Coulomb. Chaque changement de pente donne alors une valeur de tension de seuil  $V_S$ . Ces points singuliers apparaissent de façon plus visible, sous forme de pics, régulièrement espacés dans la courbe de conductance différentielle (*Figure I-28-c*). Puisque les résistances des jonctions sont rarement identiques, les pics associés à la jonction de plus faible résistance seront moins importants. Ces pics correspondront à des marches moins marquées dans l' $I(V)$ . Les autres pics peuvent être attribués aux états excités du système et ont pour effet d'ajouter une marche dans la caractéristique  $dI/dV(V)$ . La seule information de la position d'un pic correspondant à un état excité ne permet pas de l'identifier. En effet, seule son intersection avec une ligne délimitant deux diamants de Coulomb donne accès à son énergie par rapport au niveau fondamental.

La *Figure I-28-c* extraite des travaux de Mangin et al. donne un exemple de courbes  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$  obtenues à tension de grille nulle. La courbe  $dI/dV(V)$  possède 4 pics à des tensions  $V_S = (-27 ; -12 ; -7 ; 10)$  mV. Les positions des pics relatives aux limites de la zone de blocage sont facilement attribuées à la tension de seuil. En ce qui concerne les deux autres pics, il est probable qu'ils correspondent à des états excités du système mais il est difficile de conclure. Il est possible de remonter aux paramètres des jonctions tunnel du système ( $C_S, R_S$ ) et ( $C_d, R_d$ ) et à la charge d'environnement  $Q_0$  en ajustant les caractéristiques  $I(V)$  (*Figure I-28-d*) à partir de la théorie orthodoxe du blocage de Coulomb<sup>[AMM91,HAN91]</sup>.

Lorsque l'on augmente la température, l'énergie thermique nécessaire pour vaincre la répulsion coulombienne devient petit à petit suffisante. Cela se traduit par des marches de Coulomb de moins en moins marquées (*Figure I-28-e*) jusqu'à ce que la température soit suffisamment importante pour faire disparaître totalement le blocage de Coulomb. A partir de cette température, le système va présenter une caractéristique  $I(V)$  non linéaire, similaire à celle d'un nanogap vide. L'augmentation de température est accompagnée par une augmentation significative de courant. La température à partir de laquelle on observe du blocage de Coulomb dépend directement de l'énergie de charge et donc de la taille de l'îlot. Ainsi, plus l'agrégat est de dimensions réduite, plus on verra d'effets de blocage de Coulomb à température élevée.

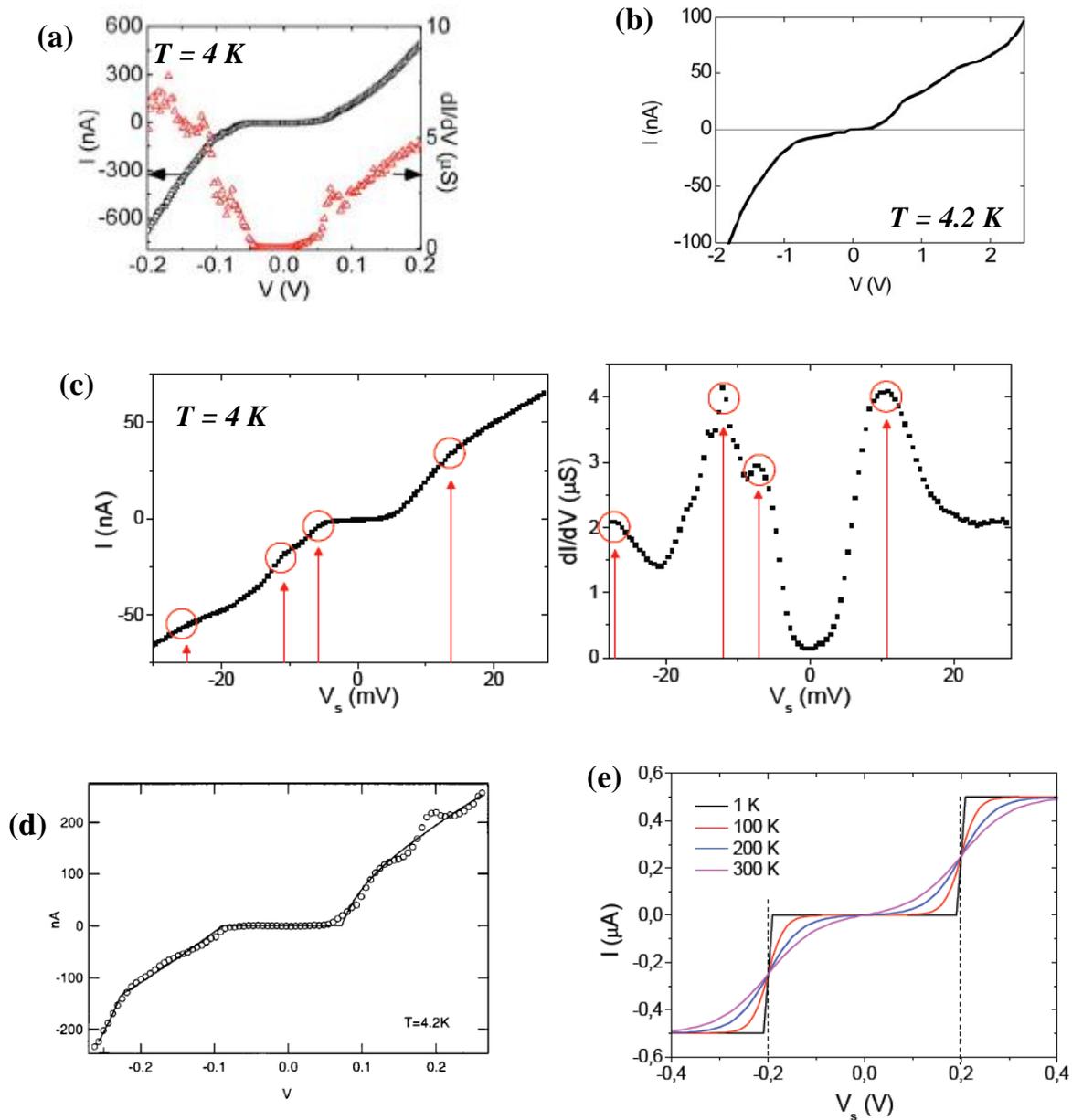


Figure I-28 : Exemples de caractéristiques  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$  obtenues à basse température pour des nanogaps présentant des effets de blocage de Coulomb au sein d'agrégats d'or. (a) Extrait de [MAN09-a] (b) Caractéristique  $I(V)$  très asymétrique, extrait de [ZAN05]. (c) Les ruptures de pentes dans les caractéristiques  $I(V)$  apparaissent sous forme de pics dans les caractéristiques  $dI/dV(V)$ . Les positions de ces pics correspondent alors aux valeurs des tensions de seuil  $V_S$ . Extrait de [MAN09-d]. (d) Exemple d'ajustement d'une caractéristique  $I(V)$  à partir de la théorie orthodoxe du blocage de Coulomb. Extrait de [ANA03]. (e) Evolution de la forme de la caractéristique  $I(V)$  (des marches de Coulomb) avec la température. Extrait de [MAN09-d].

### I.4.3.2. Le cotunneling

Pour qu'un électron tunnelle à travers l'îlot, il faut que l'un des niveaux de l'îlot soit aligné avec le niveau de Fermi de la source ou du drain. Lorsque cette condition n'est pas remplie, le principe de conservation d'énergie interdit le passage d'un électron. En effet, cela coûterait une énergie trop importante, proche de l'énergie de charge. Lorsque le couplage entre l'agrégat et les électrodes est intermédiaire ( $1 \text{ M}\Omega > R_s, R_d > h/e^2$ ), des processus tunnel d'ordre supérieur apparaissent. Dans ce cas, un électron peut quitter l'îlot le laissant temporairement dans un état virtuel à  $N-1$  électrons. Pour ne pas violer la conservation de l'énergie, cet état est autorisé tant qu'un autre électron entre sur l'îlot dans le même processus quantique. Ce processus impliquant deux électrons est appelé cotunneling. Deux mécanismes de cotunneling peuvent apparaître (schématisés en *Figure I-29-a et b*). Dans le cas où l'électron entrant prend la place de l'électron sortant, l'îlot reste dans son état initial : c'est le cotunneling élastique. Expérimentalement, le cotunneling élastique provoque une augmentation de la conductance dans les diamants Coulomb, quelles que soient les valeurs des tensions de grille et de source. Dans le cas où l'électron entrant arrive sur un autre niveau que celui de l'électron sortant, l'îlot est laissé dans un état différent de son état initial : c'est le cotunneling inélastique. Ce processus faisant intervenir les états excités de l'îlot ne se produit que lorsqu'une énergie  $\Delta E^*$ , correspondant à la différence entre les deux niveaux impliqués est apportée au système. Le cotunneling inélastique apparaît dans le diagramme de stabilité sous la forme de deux lignes symétriques et parallèles à l'axe de la tension de grille (lignes rouges sur la *Figure I-29-c*). L'énergie du niveau excité est donnée par la distance entre ces lignes et l'axe  $V_{SD} = 0$ .

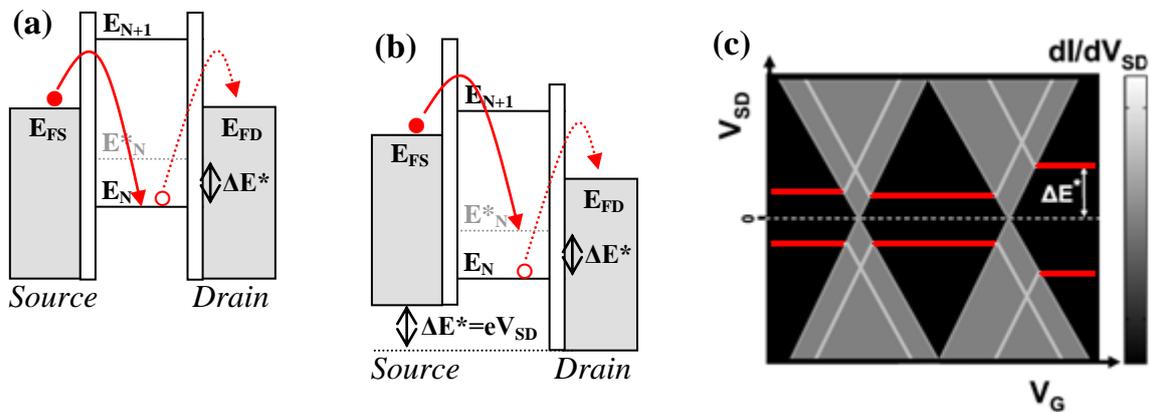


Figure I-29 : Schémas représentant les processus de cotunneling (a) élastiques et (b) inélastiques. (c) Représentation schématique du diagramme de stabilité de charge de l'îlot en présence de cotunneling inélastique. Le cotunneling inélastique se manifeste par une ligne parallèle à l'axe de la tension de grille au sein du diamant de Coulomb (traits rouges). Les lignes représentées sur le schéma présentent les effets du cotunneling par trois états excités différents. Cette figure est extraite des travaux de [OSO08].

### I.4.3.3. L'effet Kondo

Il existe un cas particulier de cotunneling élastique pour lequel l'agrégat possède un spin non nul : l'effet Kondo. Cet effet découvert dans les années 30<sup>[HAA34]</sup> et expliqué en 1964 par Jun Kondo<sup>[KON64]</sup> a été largement étudié depuis dans les quantum dots semi-conducteurs<sup>[GOL98]</sup>, les nanotubes de carbone<sup>[NYG00],[BUI02]</sup> et les transistors moléculaires<sup>[PAR02],[LIA02],[YU04],[ROC08]</sup>. Il a été observé dans les caractéristiques électriques de nanogaps entre électrodes d'or formées par électromigration<sup>[HOU05]</sup>. Dans le cas où l'agrégat possède un nombre d'électrons impairs dans son état fondamental, son spin est non nul. En dessous d'une température  $T_K$ , appelée température de Kondo, l'agrégat se couple antiferromagnétiquement avec les électrons de conduction des électrodes, donnant lieu à la formation d'un état singulet. Il en découle l'apparition d'une densité d'état supplémentaire au niveau de Fermi, la résonance Kondo. Cette résonance Kondo apparaît dans le diagramme de stabilité de charge sous forme d'une ligne de forte conductance à tension  $V_{SD}$  nulle, dans un diamant de Coulomb correspondant à un état de charge pour lequel l'agrégat possède un spin non nul (ligne rouge sur la *Figure I-30-a*). La *Figure I-30-b* présente un diagramme de stabilité obtenu pour un nanogap réalisé par électromigration. On distingue la transition du régime de blocage de Coulomb pour des tensions de grille  $V_G$  négatives (diamant de Coulomb) à la résonance Kondo qui apparaît sous forme de ligne de forte conductance (ligne jaune) à tension  $V_{SD}$  nulle pour des tensions de grille  $V_G$  positives.

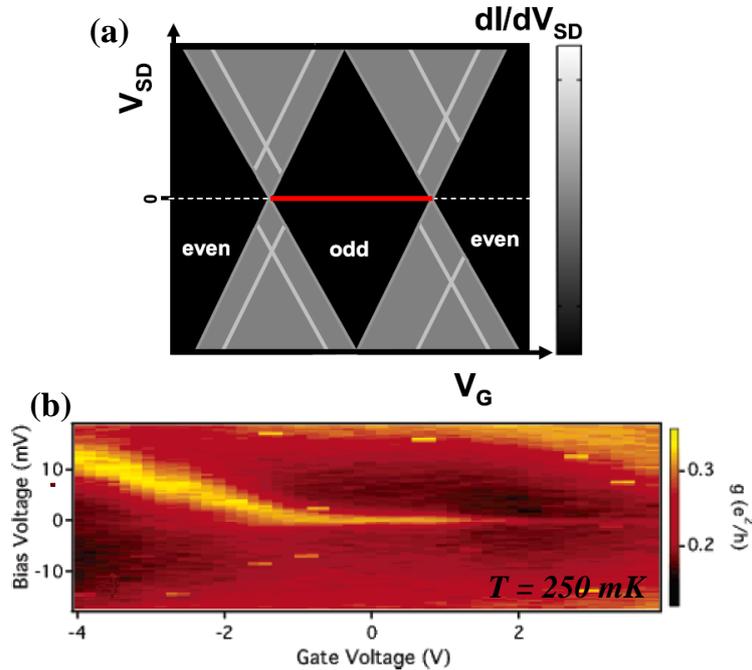


Figure I-30 : (a) Représentation schématique du diagramme de stabilité de charge d'un îlot présentant de l'effet Kondo. La résonance Kondo apparaît dans le diagramme de stabilité de charge sous forme d'une ligne de conductance (ligne rouge) à tension  $V_{SD}$  nulle, au sein d'un diamant de Coulomb correspondant à un état de charge pour lequel l'agrégat possède un spin non nul (nombre d'électrons impairs). Extrait de [OSO08]. (b) Diagramme de stabilité de charge à 250 mK d'un nanogap contenant un agrégat d'or. Pour les tensions de polarisation positives, on observe la transition du régime de blocage de Coulomb (tension de grille négative) à la résonance Kondo (tension de grille positive). Extrait de [HOU05].

Les caractéristiques courant-tension  $I(V_{SD})$  présentent alors une augmentation de courant à tension nulle (Zero Bias Enhancement) et les caractéristiques  $dI/dV_{SD}(V_{SD})$  un pic de conductance (*Figure I-31-a*). En présence d'un champ magnétique, le pic de résonance Kondo se sépare donnant lieu à deux pics bien distincts et symétriques en tension<sup>[HOU05]</sup>. Le pic de conductance diminue en amplitude et s'élargit lorsque la température augmente. La *Figure I-31-b* présente un exemple de cette évolution observée sur un nanofil d'or ayant subi un processus d'électromigration. La température Kondo  $T_K$  peut être déterminée à partir de l'évolution de l'amplitude du pic de conductance en fonction de la température<sup>[GOL98]</sup> :

$$G(T) = G_0 \left[ 1 + (2^{1/s} - 1) \left( \frac{T}{T_K} \right)^2 \right]^{-s} + G_{el} \quad (I-17)$$

où  $s=0,22$  pour un spin de  $1/2$ . A cette expression s'ajoute un paramètre  $G_{el}$ , indépendant de la température. Ce paramètre permet de tenir compte de la conduction liée à des processus électroniques autres que l'effet Kondo.

Il est aussi possible de déterminer  $T_K$  à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de conductance FWHM<sup>[NAG02]</sup> :

$$FWHM = \frac{2}{e} \sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (I-18)$$

Les observations expérimentales de plusieurs groupes<sup>[YU05],[MAN09-d]</sup> montrent que cette relation n'est en réalité correcte qu'à un facteur près, de l'ordre de l'unité. Les *Figure I-31-c* et *d* présentent des exemples d'ajustements des évolutions de l'amplitude du pic de conductance et de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température pour l'échantillon de la *Figure I-31-b*. D'autre part, les travaux de thèse de J. B. Beaufrand<sup>[BEA11]</sup> ont montré que la forme du pic Kondo peut être modifiée par des effets de type Fano. Dans ce cas, les pics Kondo comportent une asymétrie plus ou moins prononcée et la largeur à mi-hauteur doit être déterminée par ajustements avec le modèle de résonance Fano.

Le *Tableau I-5* en page 50 présente un éventail de températures Kondo, obtenues par différents auteurs pour des agrégats d'or et différentes molécules. Nous observons que plus la taille de l'objet est petite, plus la température Kondo est importante. Les valeurs obtenues pour les agrégats d'or se situent généralement dans la gamme 5-15 K. Pour des objets plus petits tels que les molécules, elles sont plus importantes et peuvent aller au-delà de 50 K. De plus, un même objet peut présenter différentes valeurs (exemple de la molécule de C60 dans le *Tableau I-5*) en fonction du couplage aux électrodes source et drain<sup>[PAR07]</sup>. La température Kondo dépend donc essentiellement de la taille des objets piégés dans le gap et de la force du couplage entre ces objets et les électrodes.

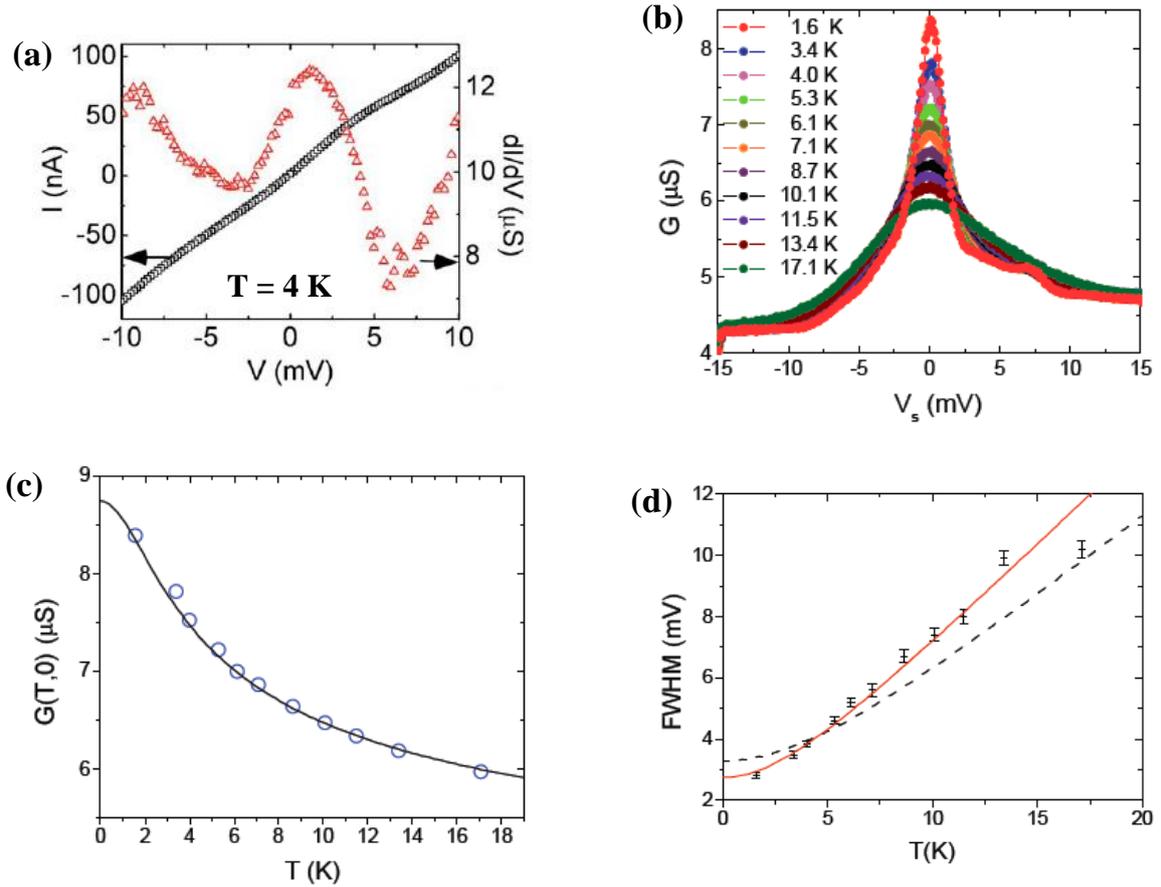


Figure I-31 : (a) Caractéristiques  $I(V)$  et  $dI/dV$  à 4 K d'un nanogap présentant de l'effet Kondo. Figure extraite de [MAN09-a]. (b) Influence de la température sur le pic Kondo. Le pic Kondo diminue en amplitude et s'élargit lorsque la température augmente. (c) Exemple d'ajustement de l'évolution du pic de conductance (de la figure b) en fonction de la température par l'équation (I-17). Le meilleur ajustement (courbe en trait noir) donne une température Kondo  $T_K = 10.4$  K. (d) Exemple d'ajustement de l'évolution de la largeur du pic à mi-hauteur (de la figure b) en fonction de la température par l'équation (I-18) (ligne noire discontinue). Un meilleur ajustement (ligne continue rouge) est obtenu en ajoutant un pré-facteur à l'équation (I-18). La température Kondo ainsi obtenue est  $T_K = 9.1$  K. Figures extraites de [MAN09-d].

<b>Auteurs</b>	<b>Objet</b>	<b>T<sub>K</sub> (K)</b>
[NYG00]	Nanotube carbone	1
[LIA02]	V <sub>2</sub>	30
[PAR02]	[Co(tpy- SH) <sub>2</sub> ]	10 < T <sub>K</sub> < 25
[YU04]	C <sub>60</sub>	> 50
[HOU05]	Agrégat Au	5 < T <sub>K</sub> < 10
[PAR07]	C <sub>60</sub>	30 < T <sub>K</sub> < 60
[ROC08]	C <sub>60</sub>	4
[WAR08]	C <sub>60</sub>	58
[MAN09-d]	Agrégat Au	10
[BEAU11]	CoPc	130

*Tableau I-5 : Températures Kondo obtenues expérimentalement par différents auteurs pour des agrégats d'or et différentes molécules.*

## Chapitre II.

### Fabrication des échantillons

II.1.	INTRODUCTION AUX TECHNIQUES DE NANOFABRICATION .....	52
II.1.1.	Complémentarité des lithographies optiques et électroniques .....	52
II.1.2.	Le Principe du lift-off .....	53
II.1.3.	La gravure ionique .....	54
II.2.	CHOIX DES PROCÉDES DE FABRICATION DES NANOFILS .....	55
II.3.	REALISATION DE NANOFILS D'OR COMPATIBLES AVEC LA TECHNIQUE D'ELECTROMIGRATION .....	55
II.3.1.	Définition des marques d'alignement .....	56
II.3.1.1.	Description du masque ebeam 1 .....	56
II.3.1.2.	Paramètres de lithographie .....	58
II.3.2.	Définition des nanofils par lithographie électronique .....	60
II.3.2.1.	Géométrie des nanofils .....	60
II.3.2.2.	Système de lithographie .....	62
II.3.2.3.	Paramètres de fabrication .....	63
II.3.3.	Réalisation des contacts électriques .....	68
II.3.4.	Micro-soudure .....	69
II.4.	DEVELOPPEMENTS .....	69
II.4.1.	Optimisation de la dose pour l'exposition des nanofils .....	69
II.4.2.	Protection des nanofils contre les décharges électrostatiques .....	71
II.4.3.	Problème d'adhérence des contacts électriques en titane/or .....	72

Ce second chapitre est consacré à la description des différentes étapes de fabrication qui mènent à la réalisation de nanofils compatibles avec la technique d'électromigration. Pour réaliser l'électromigration, les nanofils doivent être connectés électriquement aux appareils de mesure. Ainsi, la réalisation de nos échantillons inclut la fabrication d'électrodes de mesure, permettant de connecter électriquement les nanofils au monde macroscopique (*Figure II-1*). La réalisation de nos échantillons fait appel à des techniques de nanofabrication standards de lithographie, de dépôts de couches minces métalliques et de gravure. Une étape de lithographie électronique permet de définir les nanofils, dont les largeurs sont de quelques dizaines de nanomètres seulement. Les contacts électriques, plus larges, sont alors définis par lithographie optique. Au cours de la thèse, nous avons étudié le phénomène d'électromigration dans des nanofils constitués de couches d'or polycristallines et monocristallines. Les procédés de fabrication de ces deux types d'échantillons présentent un certain nombre d'étapes communes. Nous avons donc fait le choix de présenter leurs étapes de conception en parallèle.

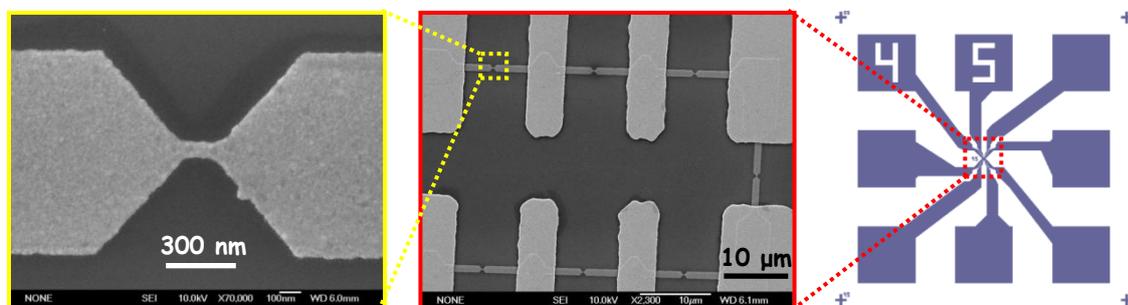


Figure II-1 : Les nanofils peuvent être connectés électriquement aux appareils de mesure par l'intermédiaire d'électrodes.

## II.1. Introduction aux techniques de nanofabrication

### II.1.1. Complémentarité des lithographies optiques et électroniques

La réalisation de nos échantillons repose sur la complémentarité des lithographies optiques et électroniques. Ces deux techniques suivent un même principe, mettant en jeu des matériaux organiques polymérisés appelés résines. Ce principe consiste à irradier une résine localement soit par un faisceau d'électron pour une résine électrosensible (lithographie électronique), soit par un faisceau de photons pour une résine photosensible (lithographie optique). L'irradiation de la résine induit alors une modification de ses propriétés chimiques, donnant lieu à une modification de sa solubilité par rapport à une résine non irradiée. C'est l'apparition de cette différence de solubilité entre résine irradiée et non irradiée qui permet de révéler le dessin réalisé par dissolution. On parle de résine positive lorsque, sous l'effet d'un solvant, les zones irradiées sont solubilisées. On parle de résine négative lorsqu'à l'inverse les zones insolées sont durcies et donc conservées (*Figure II-2*). Cette étape est appelée développement.

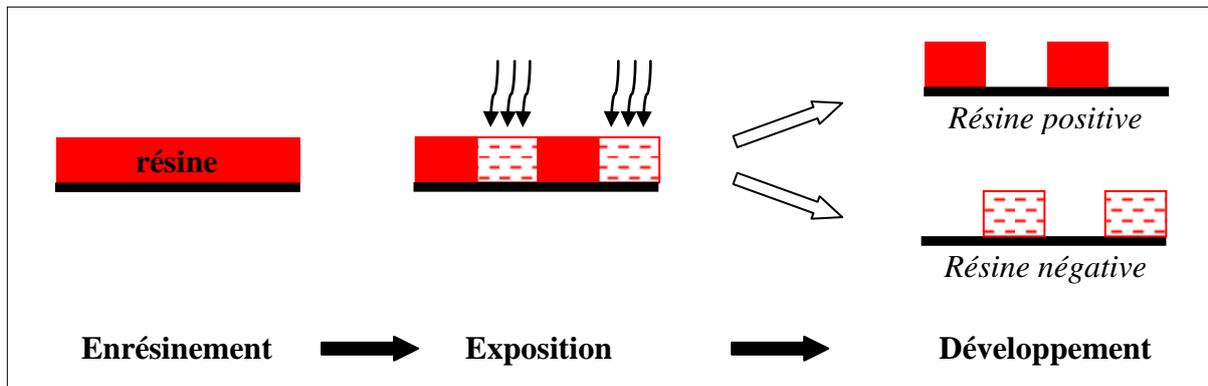


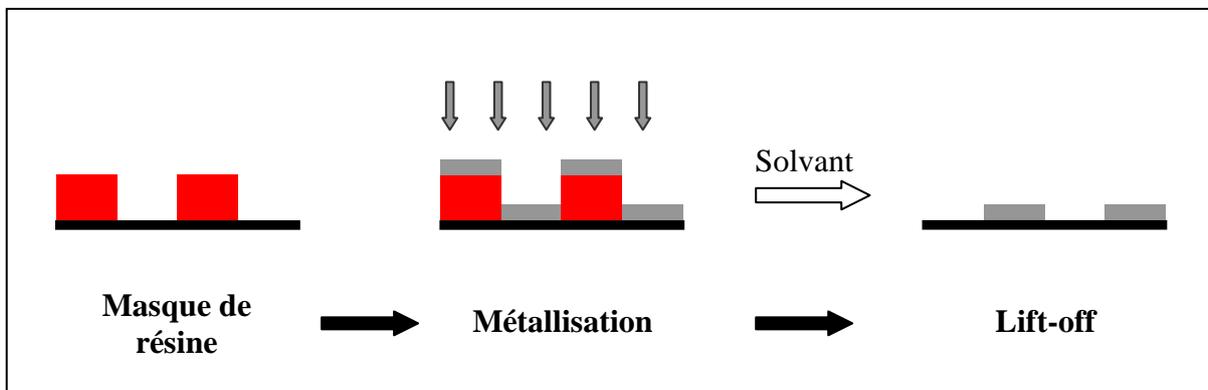
Figure II-2 : Principe de la lithographie

Dans le cas de la lithographie optique, l'écriture de tous les motifs se fait simultanément. L'exposition aux rayons ultraviolets est réalisée en quelques secondes seulement à travers un masque comportant les motifs. Son principal avantage est donc la possibilité de générer un très grand nombre de motifs en parallèle et donc de grandes surfaces en seulement quelques secondes. Néanmoins, sa résolution est limitée et est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  avec notre équipement de lithographie par contact. La lithographie optique ne permet pas de réaliser des petites structures telles que les nanofils fabriqués lors de ce travail de thèse. C'est à ce moment que la lithographie électronique prend le relais. Cette technique qui consiste à irradier localement la résine au moyen d'un faisceau d'électrons, possède une résolution maximale de l'ordre de 5 nm. Elle permet alors la réalisation de structures inaccessibles en lithographie optique. La lithographie électronique apporte également une grande souplesse dans la réalisation des motifs. Ils sont modifiables à volonté tandis qu'en lithographie optique, chaque modification de motif nécessite la fabrication d'un nouveau masque. Cependant, l'exposition d'un motif par lithographie électronique est un processus séquentiel (le faisceau d'électron balaye la résine point par point), donc beaucoup plus lent. Cette dernière technique ne permet pas l'exposition de surfaces très importantes. Nos

échantillons sont réalisés en tirant parti au mieux des avantages des deux techniques. Les nanofils qui nécessitent une résolution importante sont définis par lithographie électronique. Les contacts électriques ayant une surface d'exposition élevée sont réalisés par lithographie optique.

### II.1.2. Le Principe du lift-off

Le transfert du motif réalisé par lithographie à une couche métallique peut être réalisé par différentes méthodes. L'une d'entre elles, utilisée pour la fabrication de nos échantillons est le lift-off. Ce procédé consiste à déposer une couche métallique sur l'échantillon directement après développement. Le masque de résine présent sous la couche métallique est ensuite dissout dans un solvant spécifique à la résine utilisée. Après dissolution du masque, il ne reste que les parties de la couche métallique en contact avec le substrat (*Figure II-3*).



*Figure II-3 : Principe du lift-off*

Pour que le lift-off s'opère dans de bonnes conditions, le film déposé doit être discontinu sur le bord de la résine. Dans le cas d'une simple couche, les flancs de la résine doivent être inclinés de telle sorte que le matériau ne s'y dépose pas. Ainsi, une résine ayant un profil à pente négative sera favorable au lift-off (*Figure II-4-a*). En revanche, une résine ayant un profil à pente positive posera des problèmes au lift-off (*Figure II-4-b*), car le solvant ne pourra pas être en contact avec la résine et la dissoudre. Pour certaines résines dont celles utilisées en lithographie optique, cette pente peut être inversée par une étape de recuit.

Il est possible d'obtenir un profil très approprié au lift-off en utilisant une bicouche de résines de sensibilités différentes. La couche inférieure est choisie de façon à être plus sensible que la couche supérieure. Lors de l'exposition, la couche inférieure sera plus exposée. Après développement, on observe un profil de résine ayant une forme de "casquette" (*Figure II-4-c*). Ce profil est très favorable au lift-off puisqu'il permet d'obtenir un dépôt métallique discontinu sur le bord de la résine.

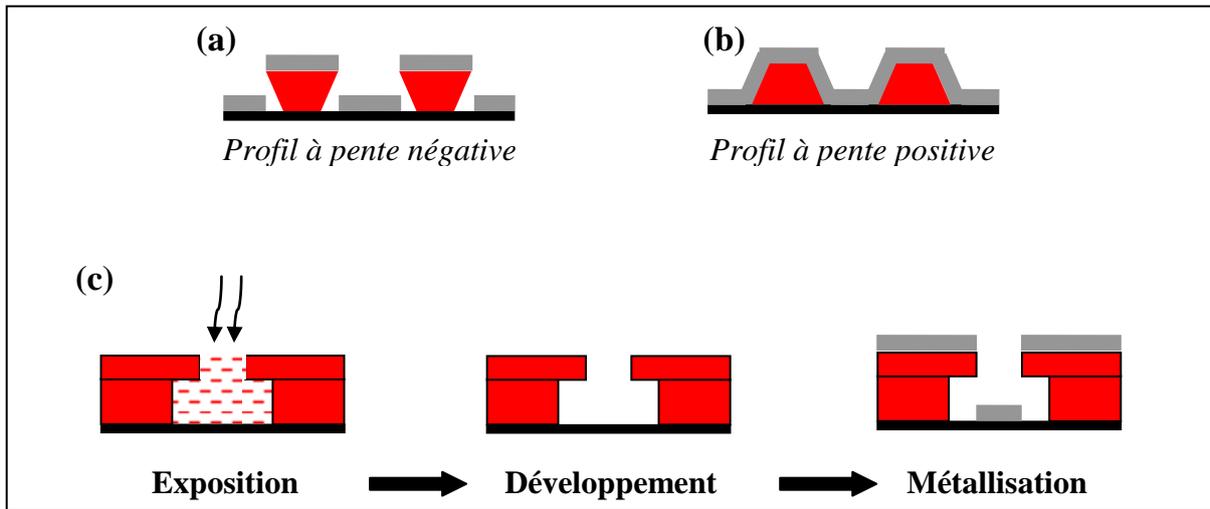


Figure II-4 : Influence du profil de la résine sur le lift-off. (a) Résine à pente négative. (b) Résine à pente positive. (c) Bicoche de résine de sensibilités différentes, profil en forme de "casquette".

### II.1.3. La gravure ionique

La gravure ionique (ou IBE) est une autre méthode permettant le transfert du motif réalisé en lithographie électronique à une couche métallique. Elle est utilisée pour générer des structures à partir de couches pleines plaques, pour des matériaux dont les techniques de dépôt ne sont pas compatibles avec le lift-off (pulvérisation cathodique, épitaxie par jets moléculaires). Elle consiste à enlever de la matière à travers les ouvertures d'un masque, comme le montre la Figure II-5. Ce masque peut être constitué de la couche de résine elle-même ou d'un autre matériau ayant été structuré par lift-off. La gravure ionique est une gravure dite "sèche" puisqu'elle exploite un mécanisme d'interaction de nature physique. Elle consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec des ions non réactifs créés dans un plasma. Sous certaines conditions énergétiques, les ions vont provoquer l'arrachement des atomes de la surface de l'échantillon, responsable du mécanisme de gravure. Cette technique est anisotrope et peu sélective. L'épaisseur du masque doit donc être suffisante pour ne pas graver la couche métallique qu'il protège. Après cette opération, l'excédent de masque est éventuellement enlevé par gravure chimique.

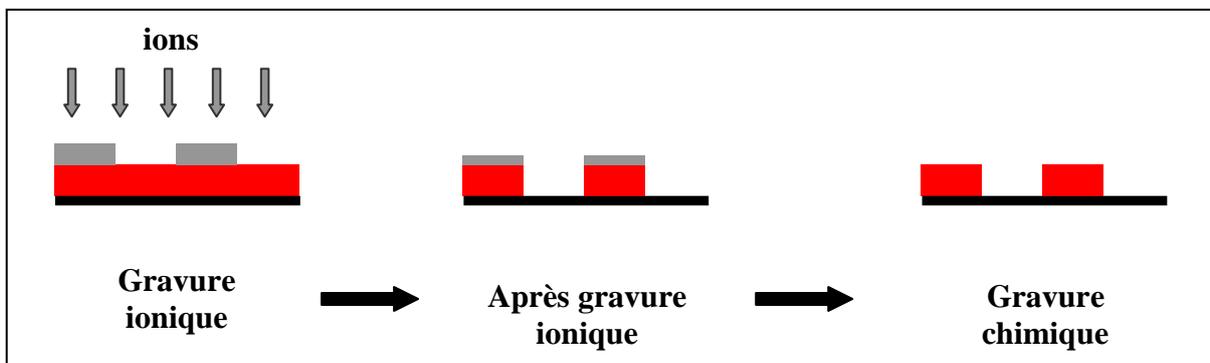


Figure II-5 : Principe de la gravure ionique

## **II.2. Choix des procédés de fabrication des nanofils**

Au cours de la thèse, nous avons réalisé des nanofils constitués d'or de structure polycristallin et monocristallin. Comme nous allons le décrire par la suite, les procédés de fabrication des nanofils seront différents pour ces deux types de structures cristallines.

Les nanofils polycristallins sont réalisés sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub>. Une couche d'accroche de Ti de 3 nm, suivie d'une couche d'or de 20 nm sont déposées par évaporation. La nature du substrat ainsi que les épaisseurs des couches ont été choisies à partir de la littérature (Chapitre I, § I.2, p. 9). La technique de dépôt par évaporation étant directive, les couches ainsi déposées sont compatibles avec la réalisation de nanostructures directement par lift-off. C'est donc cette technique que nous avons choisie pour la fabrication des nanofils d'or polycristallins. En raison des dimensions et de la géométrie des motifs exposés (§ II.3.2.1, p. 60), nous avons opté pour une bicouche de résine, plus favorable au lift-off (profil en forme de casquette). C'est une bicouche des résines PMMA/MA//PMMA, couramment utilisée au laboratoire.

Les nanofils d'or monocristallins sont obtenus à partir de couches épitaxiées. Une couche d'or de 20 nm ainsi qu'une couche d'accroche de fer (ou de chrome) sont déposées par épitaxie par jet moléculaire sur substrat de MgO. Dans le souci d'étudier des systèmes équivalents, les épaisseurs des couches sont identiques à celles déposées par évaporation. Le fer est choisi comme couche d'accroche en raison de son très faible désaccord paramétrique avec l'or (Chapitre IV, § IV.1.1, p. 108). Du fait des conditions de chauffage du substrat pendant la croissance et de l'ultravide, la technique du lift-off s'avère incompatible avec les dépôts effectués en épitaxie par jets moléculaires. Pour cette raison, les nanofils sont structurés par gravure ionique de la couche épitaxiée. La gravure se fait alors à travers un masque métallique, structuré par lift-off. Le choix d'un masque de gravure doit remplir deux conditions. Tout d'abord, il doit être compatible avec le lift-off, ce qui impose de réaliser le dépôt par évaporation. Ensuite, ce doit être un matériau facile à retirer après l'étape de gravure. Notre choix s'est porté sur l'aluminium qui peut être aisément dissous dans une solution de MF319. Les résines utilisées pour structurer le masque d'aluminium sont les mêmes que celles employées pour structurer les couches d'or polycristallines.

## **II.3. Réalisation de nanofils d'or compatibles avec la technique d'électromigration**

Cette partie est consacrée à la description des différentes étapes de fabrication des échantillons. Leur réalisation est basée sur l'utilisation d'un jeu de masques de lithographie optique nommés ebeam 1 et ebeam 3, existant avant le début de la thèse. Le masque Ebeam 1 comporte un système de marques d'alignement. Le masque ebeam 3 contient un motif de pistes permettant la prise de contacts électriques ainsi qu'un système de marques d'alignement compatibles avec celles du masque ebeam 1. Ce jeu de masques permet de fabriquer des échantillons en trois étapes de lithographie. Des marques d'alignement sont dans un premier temps définies par lithographie optique avec le masque ebeam 1. Ces marques servent ensuite à aligner correctement les nanostructures réalisées en lithographie électronique

avec les pistes des contacts électriques. La prise des contacts électriques est faite en dernière étape de façon à rendre l'utilisation des masques compatible avec la nano structuration de couches pleine plaque qui requièrent une étape de gravure. La nécessité de définir préalablement les croix d'alignement est due à notre système de lithographie électronique. C'est un système hybride associant un microscope électronique à balayage à un module de lithographie. Avec ce type de système, une erreur de positionnement mécanique est introduite entre deux expositions, lors du déplacement de la platine porte-échantillon. Dans le cas où l'exposition des croix d'alignement et des nanostructures est faite dans la même étape de lithographie électronique, cette erreur peut casser la régularité requise pour l'alignement avec les motifs des contacts électriques. Les systèmes exclusivement dédiés à la lithographie électronique sont munis de platines interférométriques. Il est alors possible de réaliser les croix d'alignement par lithographie électronique en même temps que les nanostructures.

Les étapes de définition des croix d'alignement et des contacts électriques par lithographie optique sont identiques, quelle que soit la structure de la couche. La fabrication des nanofils diffère selon la structure de la couche d'or :

- Les nanofils d'or polycristallins sont réalisés par évaporation thermique et lift-off. Le dépôt d'or est effectué à travers un masque de résine préalablement défini par lithographie électronique. Le substrat utilisé est un quart de substrat de 2 pouces de Si/SiO<sub>2</sub> (100nm d'oxyde).
- Les nanofils d'or monocristallins sont structurés par gravure à partir d'une couche pleine. Une couche d'or de 20 nm ainsi qu'une couche d'accroche de fer ou de chrome, sont déposées par épitaxie par jet moléculaire sur substrat de MgO (dimension 2\*2 cm<sup>2</sup>). Cette couche est ensuite structurée par gravure ionique à travers un masque d'aluminium, lequel est réalisé par lithographie électronique, évaporation thermique et lift-off. Les détails de croissance de la couche de Fe ou Cr/Au(20nm) sur substrat de MgO seront abordés dans le Chapitre IV, § IV.1.1, p. 108.

### II.3.1. Définition des marques d'alignement

#### II.3.1.1. Description du masque ebeam 1

La fabrication de chaque échantillon débute par la définition d'un système de marques d'alignement en lithographie optique. Le masque ebeam 1 contient une grille de croix indexées (*Figure II-6-b*) et espacées les unes des autres d'une distance de 5 mm. Sur cette grille s'ajoutent deux lignes (longueur = 20 mm, largeur = 100 μm) se coupant perpendiculairement à un quart de leur longueur (*Figure II-6-a*) constituant la croix principale du masque. Ces marques forment le système d'alignement global. Elles sont utilisées lors de l'alignement des étapes de lithographie électronique et de prise des contacts électriques.

La grille de croix définit des cellules de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  (Figure II-6-c). Chaque cellule contient en son centre 12 croix d'alignement disposées aux quatre coins de trois carrés concentriques de dimensions  $100 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m}$  et  $500 \mu\text{m}$  (Figure II-6-d). Il existe deux types de croix représentées en Figure II-6-e et Figure II-6-f. Ces marques forment le système d'alignement local. Elles sont utilisées lors de l'étape de lithographie électronique pour définir précisément la position des motifs à exposer.

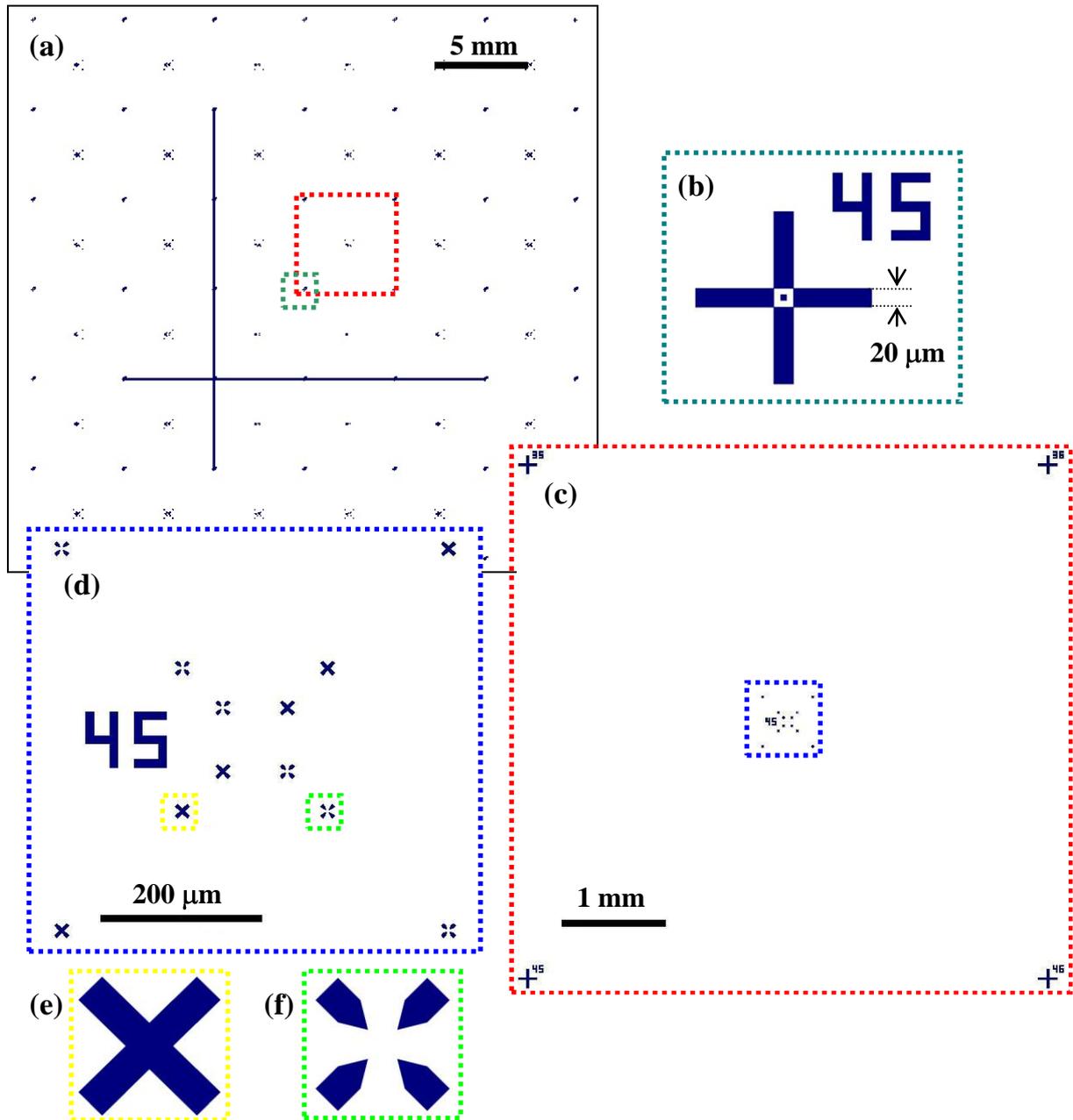


Figure II-6 : Description du masque ebeam1. (a) Vue d'ensemble du masque. (b) Croix indexée répartie tous les 5 mm. (c) Cellule délimitée par quatre croix indexées. (d) Centre d'une cellule contenant trois carrés concentriques de  $100 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m}$  et  $500 \mu\text{m}$ , délimités par les croix (e) et (f). (e) et (f) Les deux types de croix.

### II.3.1.2. Paramètres de lithographie

Les paramètres de cette étape sont identiques pour les deux types d'échantillons. Elle débute par l'enduction d'une monocouche de résine photosensible positive S1813. Les paramètres d'enrésinement et de recuit sont résumés dans le *Tableau II-1*. Les résines positives en monocouche comme celles utilisées ici ont des profils à pentes positives défavorables au lift-off. Pour faciliter le lift-off, la résine subit un traitement durcisseur de surface au chlorobenzène qui permet d'obtenir un profil de résine en forme de casquette (*Figure II-4-a*).

Résine	Accélération	Vitesse de rotation	Température de recuit	Temps de recuit	Traitement de surface
S 1813	1000 tr/min/s	2000 tr/min pendant 30s	115 °C	60 s	10 min dans Chlorobenzène + recuit 20 min à 90 °C

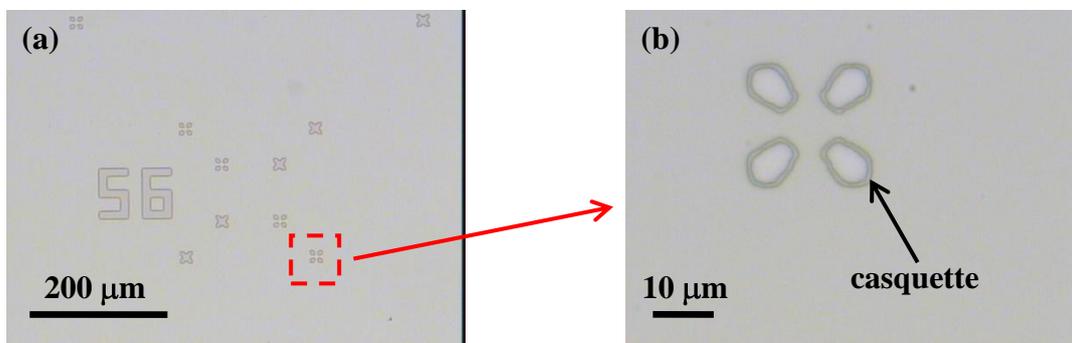
*Tableau II-1 : Paramètres d'enduction de la première étape de lithographie optique.*

L'exposition de la résine est réalisée avec un masqueur MA 750 de Süss MicroTec. Les paramètres des étapes d'exposition, de développement et de rinçage sont détaillés dans le *Tableau II-2*.

Étapes	Paramètres	Temps
Exposition	$\lambda = 365 \text{ nm}$ $E = 131 \text{ mJ/cm}^2$	11s
Développement	MF 319	90s
Rinçage	Eau déionisée	60s

*Tableau II-2 : Paramètres d'exposition de la première étape de lithographie optique.*

Après développement, comme nous pouvons le voir sur la figure *Figure II-7-b* apparaît une casquette en bordure des motifs exposés.



*Figure II-7 : Croix d'alignement locales au centre d'une cellule après développement sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Images en microscopie optique (a) Vision globale du système de croix locales. (b) Zoom sur une croix, où l'on voit apparaître une casquette en bordure de résine.*

Une fois le masque de résine obtenu, une couche de platine de 180 nm est déposée par pulvérisation cathodique. Les paramètres du dépôt sont résumés dans le *Tableau II-3*.

Matériaux	Type de dépôt	Puissance (W)	Pression oxygène (sccm)	Epaisseur (nm)	Temps de dépôt (s)
Platine	Pulvérisation cathodique	400	16	180	120

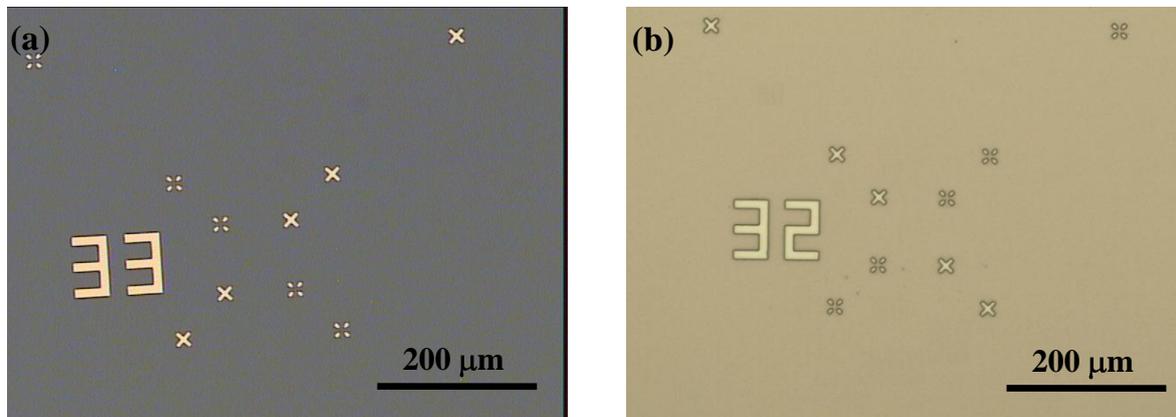
*Tableau II-3 : Paramètres de dépôt du platine*

Le retrait du masque ou lift-off se fait selon les conditions décrites dans le *Tableau II-4*.

Etapes	Paramètres	Temps
Lift-off	Acétone	2 h en statique, 60s avec US
Rinçage	Isopropanol	60s

*Tableau II-4 : Paramètres du lift-off de la première étape de lithographie optique.*

Les images en *Figure II-8* montrent respectivement les croix d'alignement locales en platine, obtenues après lift-off sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> et sur couche d'or épitaxié.



*Figure II-8 : Image microscopie optique des croix d'alignement en Pt sur (a) substrat Si/SiO<sub>2</sub>, (b) sur couche d'Or épitaxiée.*

### II.3.2. Définition des nanofils par lithographie électronique

Après la première étape de lithographie optique, les nanofils sont définis par lithographie électronique dans la zone centrale de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  de chaque cellule.

#### II.3.2.1. Géométrie des nanofils

Le dessin des nanofils de la *Figure II-9* est adapté au masque de lithographie optique ebeam 3 qui contient les motifs des contacts électriques. Comme nous le détaillerons au paragraphe II.3.3 en page 68, ce masque est constitué de 8 fils d'amenée du courant par cellules. Il est donc possible de connecter électriquement et indépendamment les uns des autres 7 nanofils par cellule (*Figure II-9-a*). Un nanofil consiste en une constriction au centre d'un fil de  $1 \mu\text{m}$  de large et  $10 \mu\text{m}$  de long. Il est dessiné sous forme de boîte rectangulaire de  $50 \text{ nm}$  de large par  $150 \text{ nm}$  de long (*Figure II-9-b*). Le fil micrométrique est biseauté de chaque côté de la constriction avec un angle relativement faible de façon à limiter les effets de proximité lors de l'exposition. Aux extrémités de chaque fils de largeur  $1 \mu\text{m}$  se trouvent des zones dont la surface a été augmentée de façon à assurer un bon contact électrique avec les fils d'amenée du courant. Le dessin des rectangles représentant les nanofils sont délibérément dissociés des fils de  $1 \mu\text{m}$  dans le but de jouer sur leurs doses d'exposition indépendamment les unes des autres. La zone de recouvrement entre les deux éléments est minimisée pour limiter les effets de double exposition. Cette géométrie a été choisie à l'issue de tests de lithographie au cours desquelles nous avons fait varier la largeur de la boîte représentant le nanofil, l'espacement entre les fils micrométriques au niveau de la constriction ainsi que les doses d'exposition des différents éléments. En jouant sur la dose d'exposition de la boîte, il est possible d'obtenir des nanofils de différentes largeurs. Le motif total à exposer représenté en *Figure II-9-a* est défini dans un champ d'écriture (ou writefield) de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Pour chaque échantillon, un second type de motif appelé "motif de référence" est exposé dans les cellules 45 et 54. Il est en tout point similaire au motif décrit ci-dessus à l'exception du premier fil qui ne comporte pas de constriction.

Un motif test permettant des mesures d'épaisseur au profilomètre est exposé à la suite des motifs contenant les nanofils. Il permet de contrôler les épaisseurs des résines et des couches métalliques déposées et gravées à chaque phase de fabrication. Le dessin représenté en *Figure II-10-a* est défini dans un writefield de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . Ce dessin est constitué de cinq rectangles verticaux de  $20 \times 100 \mu\text{m}^2$  et espacés de  $20 \mu\text{m}$ . Le motif test est exposé entre deux cellules.

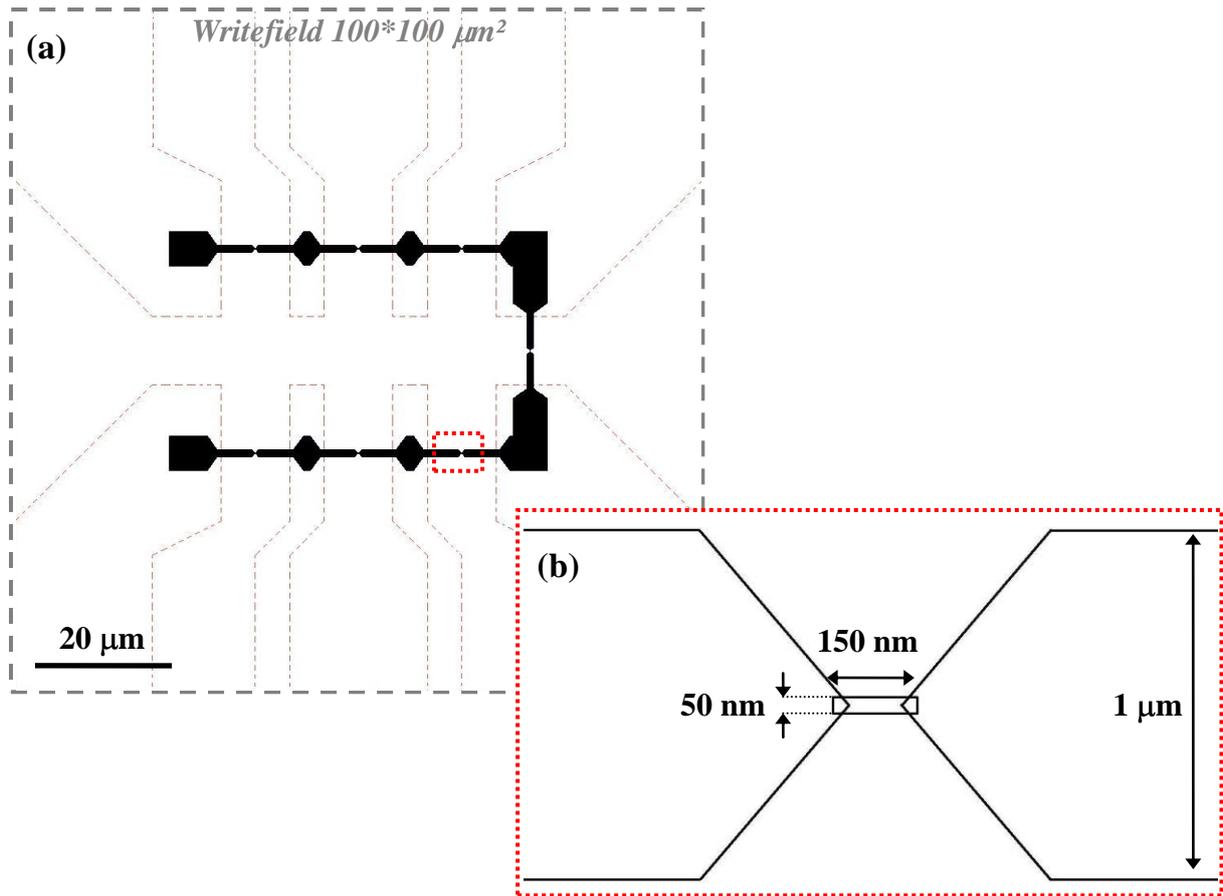


Figure II-9 : (a) Motif des nanofils exposés en lithographie électronique. (b) Zoom sur la zone des constriction.

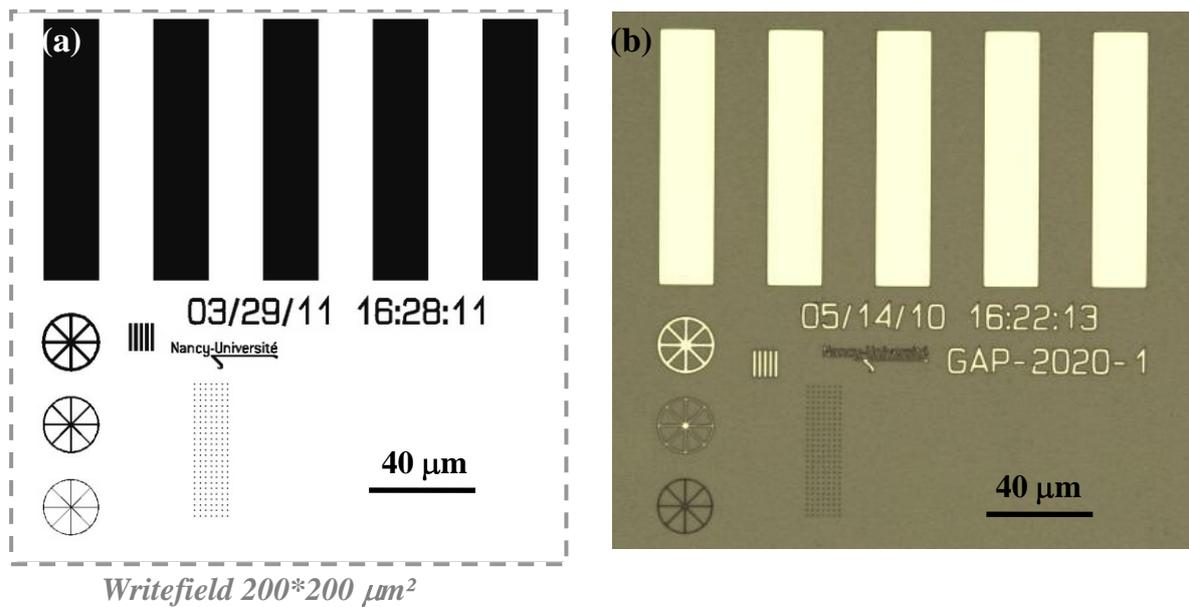


Figure II-10 : Motif pour les mesures au profilomètre. (a) Dessin du motif. (b) Image microscope optique après lift-off d'un échantillon de platine sur Si/SiO<sub>2</sub>.

### II.3.2.2. Système de lithographie

Le système de lithographie électronique utilisé est un système hybride. L'exposition est effectuée avec un microscope électronique à balayage JSM-6500F de JEOL. Le faisceau d'électrons est piloté par un module RAITH ELPHY Plus, associé à un module d'escamotage du faisceau d'électrons PCD Beam Blanker de DEBEN. Le dessin réalisé par le faisceau d'électrons et les paramètres d'exposition sont contrôlés par le logiciel Elphy Quantum (Raith). Ce logiciel travaille avec trois systèmes de coordonnées (*Figure II-11*) :

- un système de coordonnées (XY) fixe associé au déplacement de la platine porte-échantillon du microscope.
- un système de coordonnées (UV) associé à l'échantillon, défini par les marques d'alignements.
- un système de coordonnées (uv) qui définit la déflexion du faisceau d'électrons au sein du champ d'écriture. Ce système de coordonnées est associé au système électronique qui gère le balayage du faisceau.

L'alignement du système de coordonnées fixes (XY) de la platine avec le système de coordonnées (UV) de l'échantillon est réalisé avec les marques d'alignement globales.

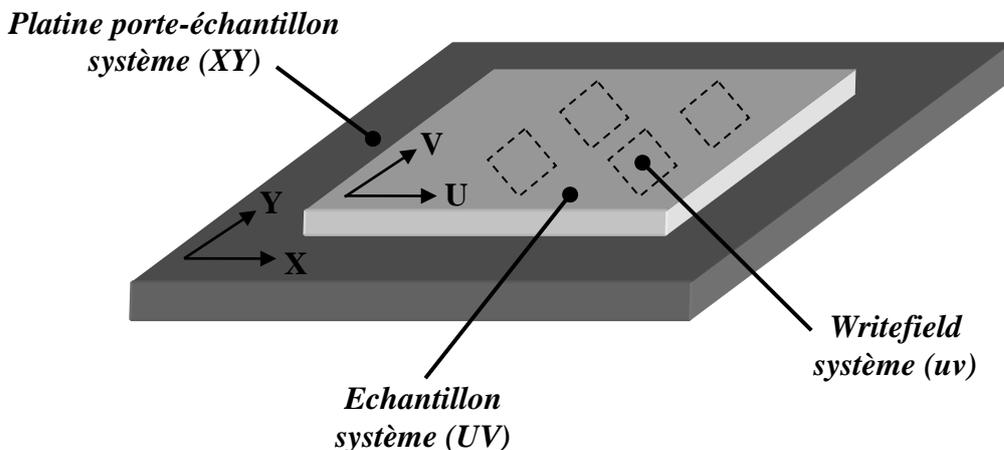


Figure II-11 : Système de coordonnées utilisées par le système de lithographie.

Lorsque l'échantillon est déplacé entre chaque exposition de motifs, une erreur de positionnement mécanique est introduite. Cette erreur due au déplacement de la platine porte-échantillon pose problème puisqu'elle est comparable à la taille du champ d'écriture des motifs ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). Elle peut toutefois être corrigée avec le système de croix d'alignement local défini en lithographie optique. La correction repose sur la comparaison des positions nominales et réelles des marques, en réalisant une correction numérique des coordonnées du writefield. La position réelle des croix est obtenue en imageant une zone minimum de  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  autour de leur position nominale. Cette correction d'alignement est exécutée avant

l'exposition de chaque motif. Une première correction à une croix est faite sur un writefield de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  (Figure II-12-a). Cette correction sur un writefield plus large permet de ne pas exposer la résine dans la zone d'exposition des motifs si l'erreur de positionnement est trop importante. Une correction précise est ensuite faite avec les quatre croix d'alignement du writefield de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (Figure II-12-b). Les croix et les chiffres sont utilisés pour corriger la mise au point et d'astigmatisme du faisceau d'électrons avant chaque exposition.

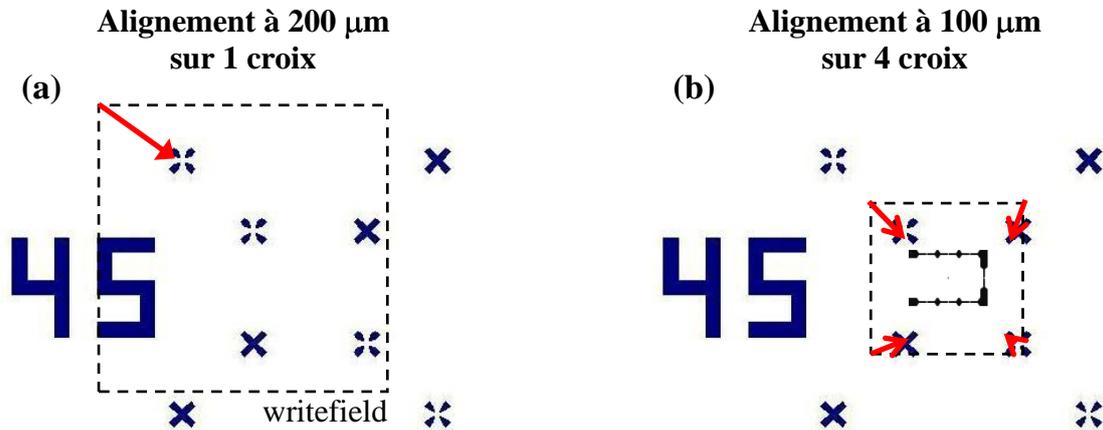


Figure II-12 : Alignement du writefield à (a)  $200 \mu\text{m}$  sur une croix. (b)  $100 \mu\text{m}$  sur quatre croix.

### II.3.2.3. Paramètres de fabrication

Les étapes de fabrication menant à la réalisation des nanofils d'or polycristallins et monocristallins sont résumées en Figure II-16, p. 67 .

- Enrésinement des échantillons

Les échantillons sont enduits d'une bicouche de résines électrosensibles positives PMMA-MA/PMMA. En raison de taille et de la géométrie des motifs exposés, nous avons choisi une bicouche plus favorable au lift-off (profil en forme de casquette). Les paramètres d'enduction et de recuit des deux couches sont résumés dans le Tableau II-5.

Résine	Accélération	Vitesse de rotation	Température de recuit	Temps de recuit
PMMA/MA	1000 tr/min/s	2000 tr/min pendant 30s	180 °C	10 min
PMMA	1000 tr/min/s	2000 tr/min pendant 30s	180 °C	10 min

Tableau II-5 : Paramètres d'enduction de l'étape de lithographie électronique

### • Exposition des motifs

L'exposition est effectuée dans le microscope électronique et gérée par le logiciel Elphy Quantum (Raith). Chaque motif est formé par l'insolation de points successifs, définis par le dessin en *Figure II-9*. La dose délivrée lors de l'exposition est spécifiée par l'utilisateur dans la boîte de dialogue correspondante. Elle est fixée à  $225 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Cette dose peut être affectée d'un coefficient appelé "facteur de dose" dans le dessin des motifs. Il est alors possible d'attribuer des doses distinctes aux différents éléments d'un dessin. L'exposition se fait à une tension accélératrice des électrons de 30 kV et un faible courant de l'ordre de 40 pA. Ce courant est mesuré précisément au moyen d'une cage de Faraday, après réglage de la colonne du microscope. Le temps d'exposition de chaque point est calculé par le logiciel en fonction de la dose, du courant du faisceau et du step size (distance entre les points d'exposition). Les facteurs de dose à attribuer à chaque élément du dessin, pour obtenir des nanofils de la dimension souhaitée, sont déterminés préalablement par un test de dose. Les tests de dose effectués pour la réalisation de ces échantillons sont présentés dans le paragraphe II.4.1, p. 69.

### • Développement des motifs

Une fois l'exposition réalisée, le développement se fait dans une solution de méthyl-isobutyl-cétone diluée dans de l'isopropanol dans un rapport 2:3. Le rinçage se fait dans une solution d'isopropanol. Les paramètres de développement et de rinçage sont détaillés dans le *Tableau II-6*.

Etapes	Paramètres	Temps
Développement	MIBK/IPA 2:3	60s
Rinçage	Isopropanol	30s

*Tableau II-6 : Paramètres de développement de l'étape de lithographie électronique*

### • Métallisation

Les dépôts métalliques sont effectués dans un évaporateur à effet Joule en incidence normale et à des pressions de dépôt de l'ordre de  $1.10^{-6}$  mbar :

- pour les nanofils d'or polycristallins, le dépôt est réalisé en deux temps. Une première couche de Ti de 3 nm, servant d'accrochage pour l'or, est déposée. Une couche d'or de 20 nm est ensuite évaporée.

- pour les nanofils d'or monocristallins, une couche d'aluminium est évaporée. Cette couche servira de masque lors de la structuration par gravure ionique des couches d'or épitaxiées. L'épaisseur d'aluminium est choisie de façon à avoir une marge suffisante pour ne pas graver la couche d'or.

Les paramètres des dépôts sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

Type d'échantillon	Métal	Vitesse de dépôt (Å/s)	Epaisseur (nm)
Or polycristallin	Ti	0.3	3
	Au	0.1	20
Or monocristallin	Al	0.3	60

Tableau II-7 : Paramètres des dépôts de titane, d'or et d'aluminium par évaporation à effet Joule.

- *Lift-off*

Le masque de résine est dissout par acétone, lors du lift-off. A partir de cette étape, l'utilisation des ultrasons est proscrite pour ne pas risquer d'endommager les nanofils. Le rinçage se fait avec une solution d'isopropanol. Les étapes de lift-off et de rinçage sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Étapes	Paramètres	Temps
Lift off	Acétone	2 h en statique, sans ultrasons
Rinçage	Isopropanol	60s

Tableau II-8 : Paramètres du lift-off de l'étape de lithographie électronique

Les images en *Figure II-13-a*, *Figure II-13-b* et *Figure II-13-c* ci-dessous montrent respectivement un nanofil d'or polycristallin et un masque d'aluminium sur une couche d'or épitaxiée.

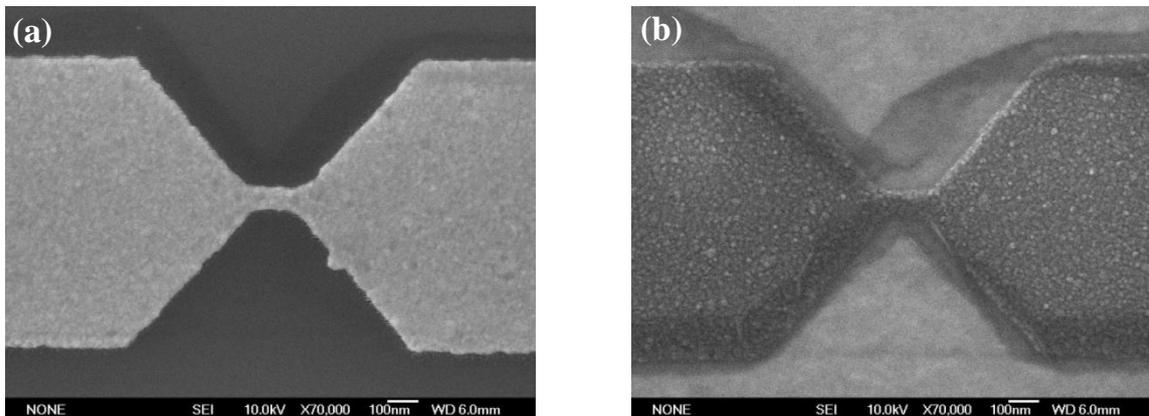


Figure II-13 : Résultat après lift-off. (a) Nanofil d'or polycristallin sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. (b) Masque d'aluminium sur couche d'or épitaxiée.

### • Structuration des couches d'or épitaxiées par gravure

Les nanofils d'or épitaxiés sont structurés par gravure ionique avec le masque d'aluminium défini dans les étapes précédentes. Les ions mis en œuvre sont les ions argon à une énergie de 200 eV. La gravure est effectuée jusqu'au substrat avec un angle de 45°. L'indicateur de fin de gravure est la chute du courant échantillon qui est suivi tout au long de la procédure (Figure II-14). Cette chute du courant échantillon en fin de gravure est due à un effet de charge sur le substrat isolant (faisceau non neutralisé).

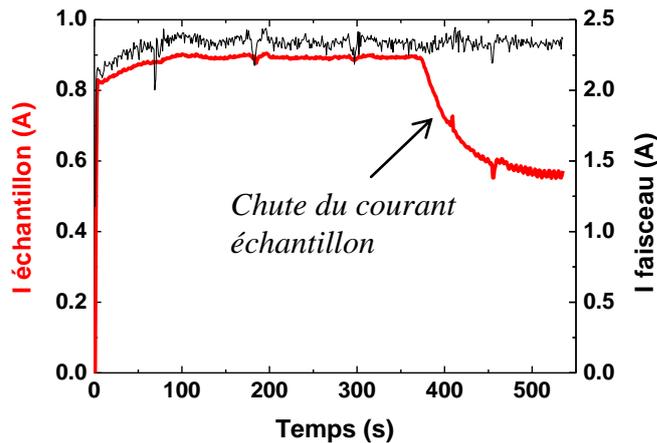


Figure II-14 : Suivi des courants échantillon et faisceau lors d'une étape de gravure ionique.

Le masque d'aluminium restant est enlevé par gravure chimique au moyen d'une solution de MF319. La vitesse de gravure est de l'ordre de 30-40 nm/min. Le temps d'immersion dans la solution de MF319 est déterminé en fonction de l'épaisseur restante, qui est généralement de l'ordre de 45 nm. Pour être certain que le masque soit totalement dissout, l'échantillon est plongé dans le MF319 pendant 2 minutes. Les images en Figure II-15 montrent le même nanofil d'or monocristallin après gravure ionique et chimique.

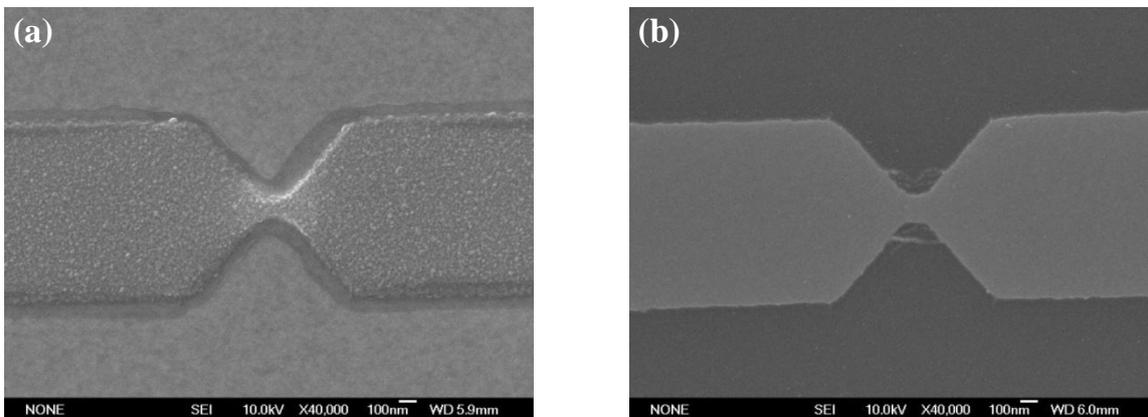


Figure II-15 : Image microscopie électronique à balayage du même échantillon d'or monocristallin. (a) Masque d'aluminium avant gravure. (b) Nanofil d'or après gravure ionique et chimique.

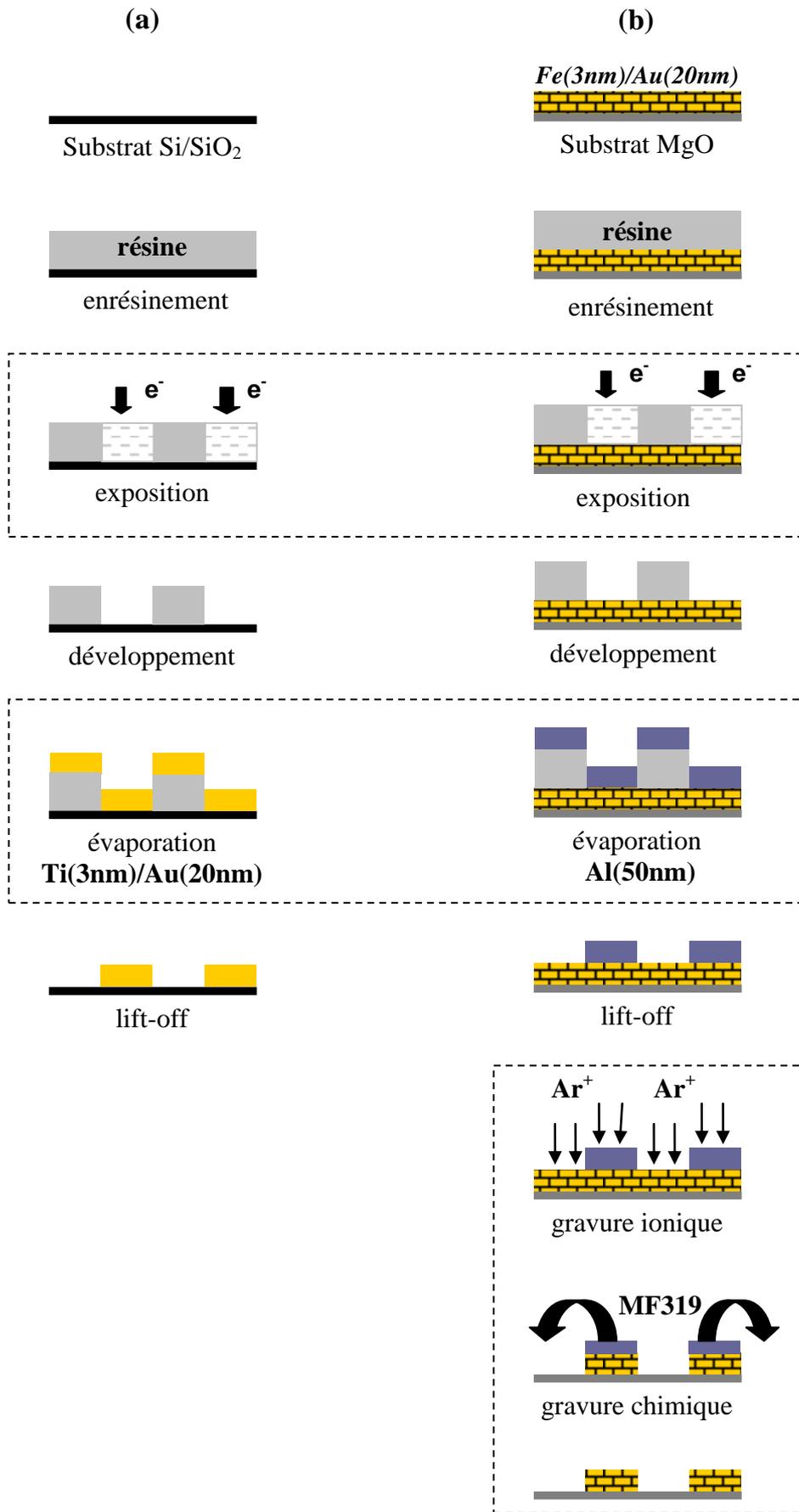
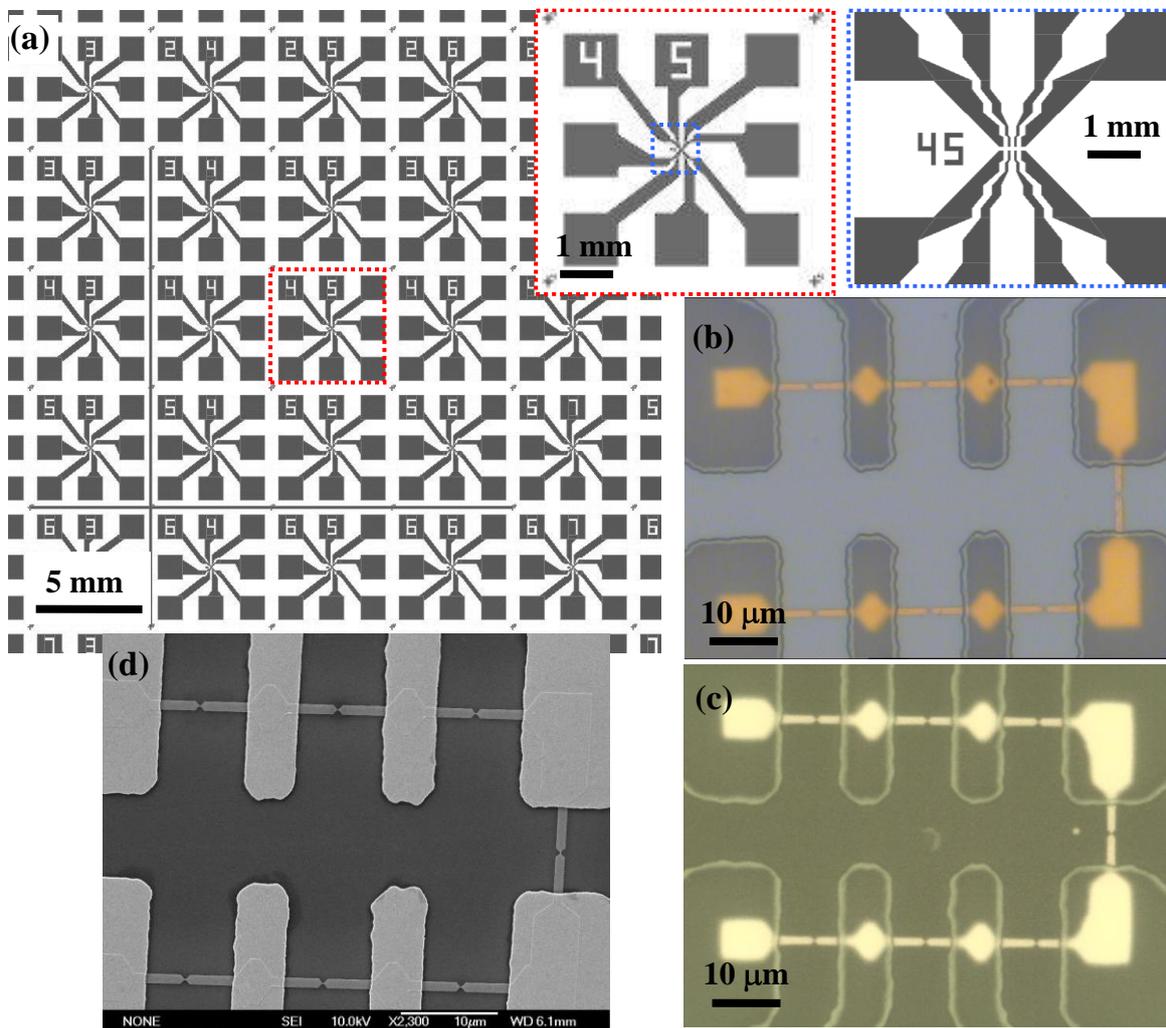


Figure II-16 : Etapes de fabrication des nanofils d'or (a) polycristallins et (b) monocristallins.

### II.3.3. Réalisation des contacts électriques

Les contacts électriques sont réalisés dans une dernière étape de lithographie optique au moyen du masque ebeam 3, représenté en *Figure II-17*. Ce masque contient 8 fils d'amenée du courant de 5  $\mu\text{m}$  de large au niveau des nanostructures et se terminant par des plots de 1\*1  $\text{mm}^2$ . Les paramètres d'enduction, d'exposition et de développement sont identiques aux paramètres de la lithographie des croix d'alignement. Le matériau utilisé pour les contacts est le platine déposé en couches de 180 nm par pulvérisation cathodique, dans les mêmes conditions de dépôt que les croix d'alignement. Le lift-off est également effectué dans des conditions identiques. Les images *Figure II-17-b* et *Figure II-17-c* montrent respectivement le masque de résine après développement pour les nanofils d'or sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> et MgO. La casquette est visible en bordure de résine. L'image *Figure II-17-d* est prise après lift-off pour un échantillon d'or sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>.



*Figure II-17 : (a) Dessin du masque ebeam 3 contenant les motifs des contacts électriques. Images en microscopie optique du masque de résine après développement d'un échantillon contenant des nanofils d'or sur substrat (b) Si/SiO<sub>2</sub>. (c) MgO. (d) Image en microscopie électronique à balayage après lift-off d'un échantillon comportant des nanofils d'or sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>.*

### II.3.4. Micro-soudure

Selon les besoins de mesure (caractérisation basse température ou microscopie à force atomique en temps réel) les échantillons sont coupés puis micro-soudés sur puce (*Figure II-18-a*). Ils sont pour cela découpés, cellule par cellule, au moyen d'une scie à fil. Une couche de résine S1813 enduite préalablement protège les échantillons pendant la coupe. Ils sont ensuite rincés à l'eau déionisée puis nettoyés par acétone et isopropanol pour enlever la couche de résine protectrice. Les échantillons sont collés sur puce avec de la colle cyanoacrylate avant d'être micro-soudés. Pour limiter l'endommagement des nanofils lors de cette étape, chaque plot de la puce est relié à la masse. Les micro-soudures sont faites de telle manière à être compatibles avec le câblage du cryostat (*Figure II-18-b*)

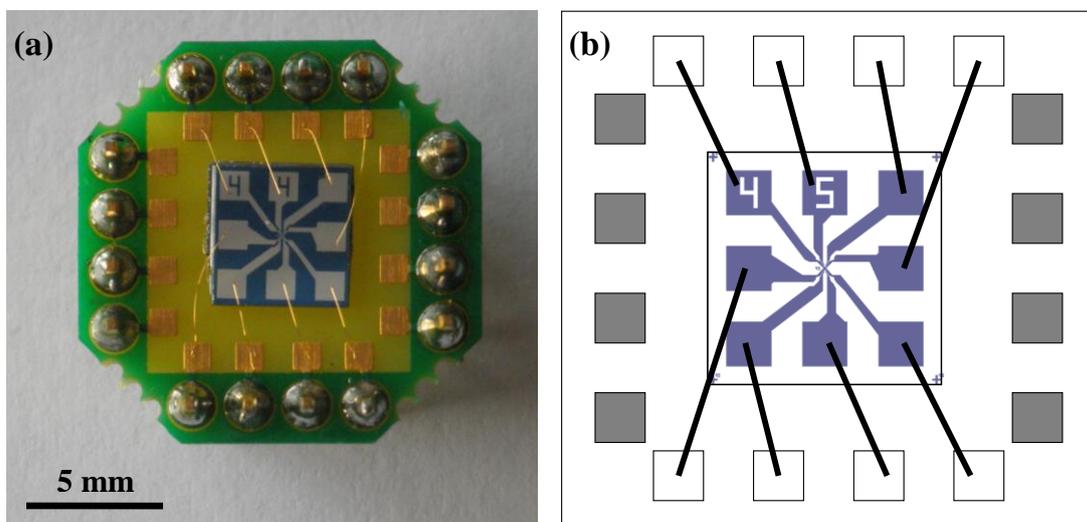


Figure II-18 : Micro-soudure (a) Photographie d'un échantillon micro-soudé sur puce. (b) Schéma des micro-soudures.

## II.4. Développements

### II.4.1. Optimisation de la dose pour l'exposition des nanofils

Avant la fabrication d'un nouveau type d'échantillon, il faut déterminer les facteurs de dose à attribuer à chaque élément du dessin (nanofil et fil micrométrique) pour obtenir des nanofils de dimension souhaitée. On réalise pour cela un test de dose qui consiste à faire un balayage en dose pour chaque élément. Dans l'exemple en *Figure II-19-a*, le facteur de dose du nanofil est incrémenté de 0,1 du haut vers le bas en partant de 0,5. Celle du fil micrométrique est incrémentée de 0,1 de la gauche vers la droite (du vert au rouge) en partant de 0,7. L'échantillon test est ensuite développé, métallisé et lifté (*Figure II-19-b*). Une observation au microscope électronique à balayage après lift-off permet de déterminer les doses optimales.

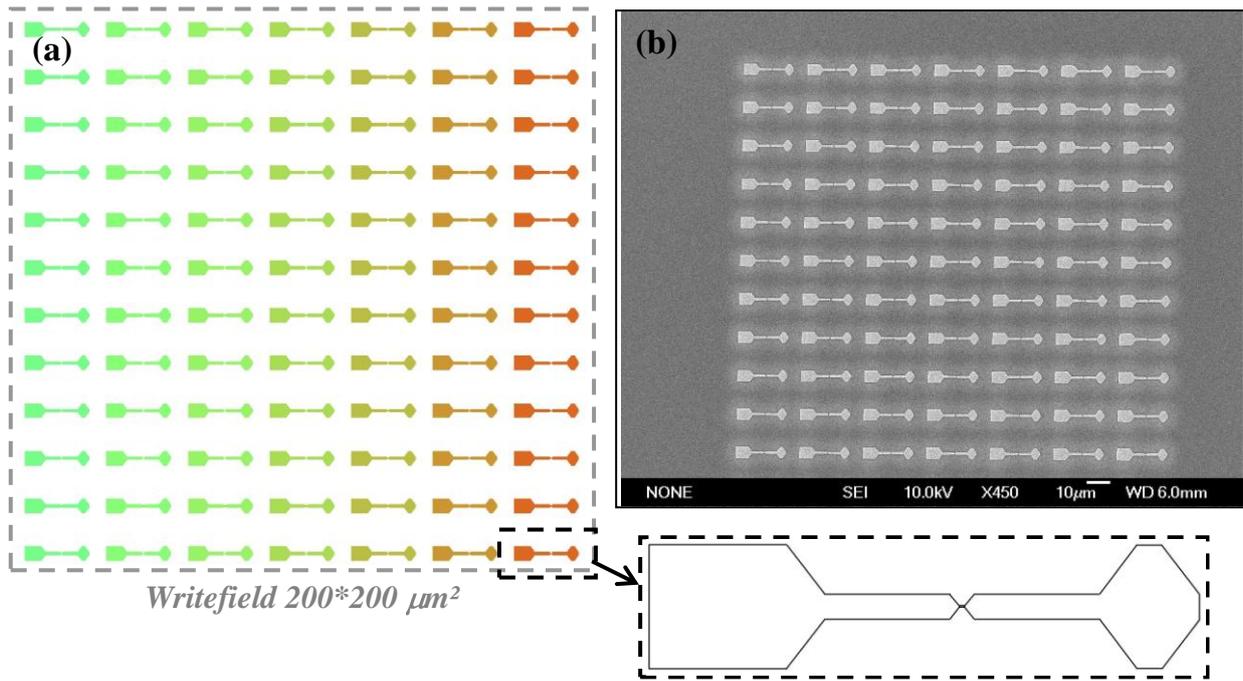


Figure II-19 : Test de dose. (a) Dessin d'un test de dose défini dans un writefield de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . (b) Image microscope électronique à balayage d'un test de dose après évaporation d'or puis lift-off sur Si/SiO<sub>2</sub>.

La dose nécessaire pour obtenir des structures de dimension souhaitée varie en fonction du substrat utilisé. Cela est dû aux effets de proximité induits par les électrons rétrodiffusés au sein du substrat. Cet effet augmente avec le numéro atomique. Le graphique en Figure II-20 représente l'évolution de la largeur des nanofils en fonction de la dose pour des substrats de MgO et Si/SiO<sub>2</sub>. Les largeurs des nanofils ont été mesurées par microscopie électronique à balayage après métallisation et lift-off. Ce graphe montre que la dose surfacique nécessaire pour obtenir un nanofil de dimension souhaitée est plus importante sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Pour les échantillons structurés par gravure, c'est le résultat après gravure qu'il faut regarder et non le masque d'aluminium.

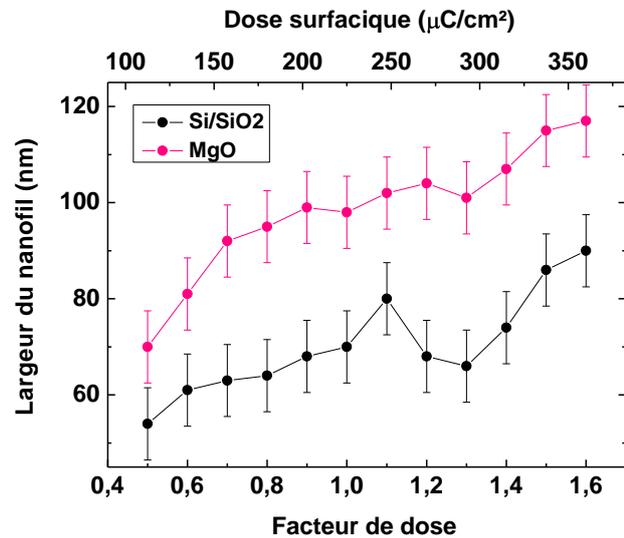
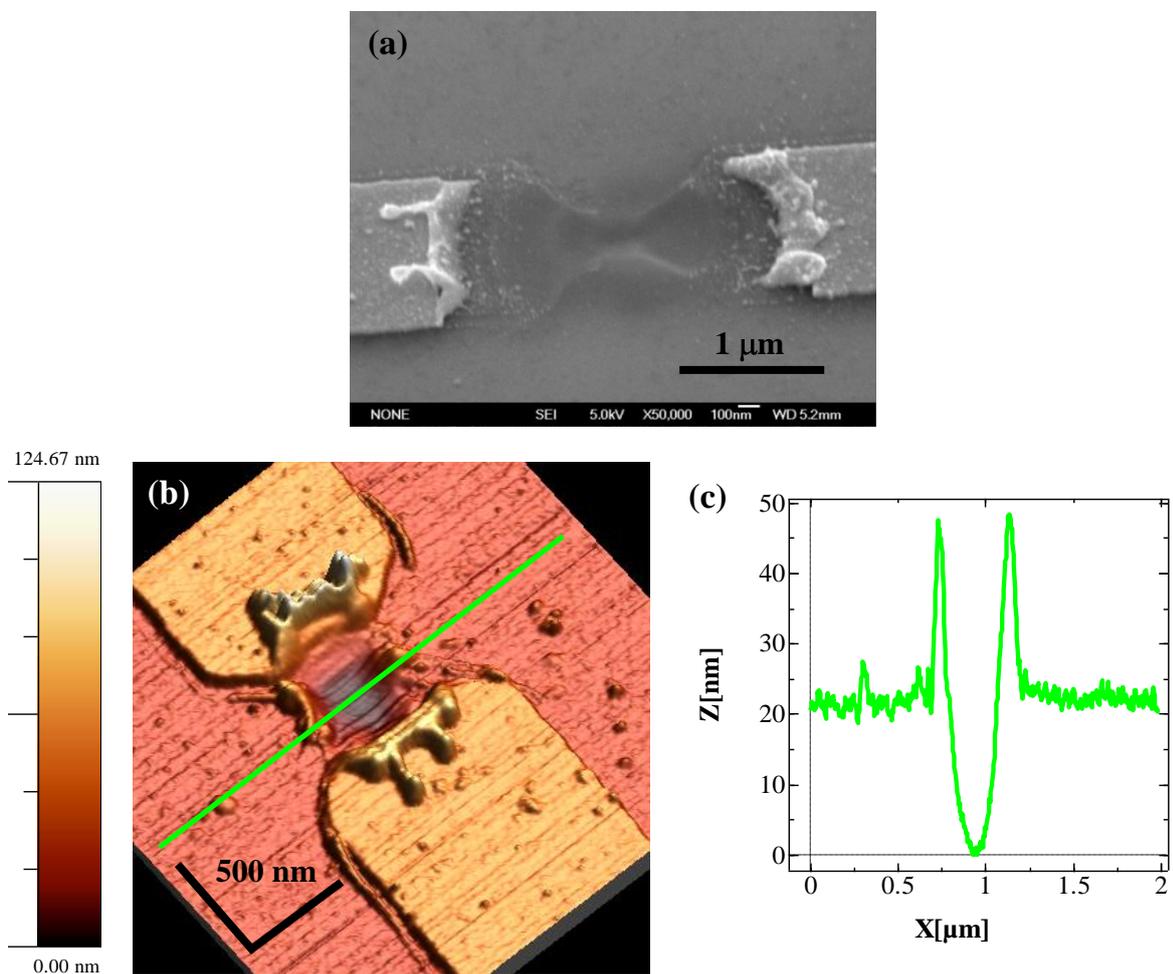


Figure II-20 : Largeur des nanofils en fonction de la dose surfacique d'insolation pour des substrats de Si/SiO<sub>2</sub> et de MgO.

### II.4.2. Protection des nanofils contre les décharges électrostatiques

Le premier problème rencontré lors de la fabrication des nanofils fut leur destruction par des décharges électrostatiques. Les images en *Figure II-21* témoignent de la violence de l'effet de ces charges sur des nanofils d'or de 20 nm d'épaisseur. Ces derniers sont intégralement détruits, laissant en lieu et place un trou dans le substrat. A partir de l'image réalisée en microscopie à force atomique en *Figure II-21-b*, le trou creusé dans le substrat pour cet échantillon est mesuré à 20 nm (*Figure II-21-c*). Les résidus d'or en forme de gouttelettes ainsi que le trou sont la preuve que ces nanofils ont subi des densités de courant locales importantes, menant à des températures au moins aussi élevées que la température de fusion de l'or.



*Figure II-21 : Destruction des échantillons par décharges électrostatiques de nanofils d'or (a) Images en microscopie électronique à balayage et (b) en microscopie à force atomique de deux nanofils détruits par décharges électrostatiques. (c) Un profil obtenu à partir de l'image (b) montre que la violence du phénomène creuse un trou de profondeur de 20 nm dans le substrat.*

Ces destructions sont un problème majeur d'autant plus qu'elles peuvent survenir à chaque manipulation. Dans le but de préserver nos échantillons des ces décharges électrostatiques, nous avons pris un certain nombre de mesures. Avant tout, il apparaît essentiel de se décharger avant de manipuler un échantillon. Ils sont le moins possible sortis de la salle blanche (taux d'humidité contrôlé) et observés en microscopie électronique à balayage. Ils sont stockés dans des boîtes tapissées d'aluminium, faisant office de cage de Faraday. Lors de la micro-soudure des échantillons sur puces, toutes ses pattes sont mises à la masse par un porte-échantillon. Avant la micro-soudure, la puce est de plus enfichée dans une feuille d'aluminium, permettant de maintenir tous les contacts au même potentiel lors de son retrait du porte-échantillon. Une fois micro-soudés, les échantillons sont stockés dans de la mousse antistatique jusqu'au moment de la mesure. Lors des mesures sous pointes, les pointes sont déchargées avant d'être mises en contact avec les plots. Lors des connexions sous pointes et dans le cryostat, le câblage est fait de manière à ce que les nanofils soient mis en court-circuit. Bien que toutes ces précautions nous aient permis de réduire considérablement les destructions d'échantillons, le problème est récurrent.

Nous avons observé un taux de destruction plus important lors des caractérisations électriques dans le cryostat que lors des mesures sous pointes. Cette observation montre que les étapes les plus sensibles pour les échantillons sont la micro-soudure et la connexion dans le cryostat. Seules des observations en microscopie électronique à balayage pourraient permettre de déterminer laquelle de ces deux étapes est la plus sensible. Le problème est que le simple fait de manipuler ces échantillons pour les mettre dans le microscope peut les endommager. Il n'est donc pas évident de déterminer quelle étape est la plus critique.

### II.4.3. Problème d'adhérence des contacts électriques en titane/or

Initialement, les contacts électriques réalisés en lithographie optique avec le masque ebeam 3 étaient constitués de titane et or. Une couche d'accrochage de 15 nm de titane suivie d'une couche de 100 nm d'or étaient déposées par évaporation à effet Joule. Les contacts en Ti/Au ont posés de gros problèmes d'adhérence sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, rendant la micro-soudure impossible sur certains échantillons. Les images de la *Figure II-22* montrent l'arrachement de la couche Ti/Au d'un plot de contact lors d'une tentative de micro-soudure. Un essai de décapage du substrat par gravure ionique argon après l'étape de définition des croix d'alignement n'a pas permis d'améliorer sensiblement l'adhérence. Suite à des tests d'adhérence du platine sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> et MgO concluants, nous avons choisi ce matériau pour les contacts électriques. Ce problème d'adhérence de la couche Ti/Au a également été rencontré, de façon épisodique, lors de la fabrication des nanofils polycristallins. Nous avons ainsi choisi de ne plus utiliser d'ultrasons à partir de l'étape de fabrication des nanofil, pour ne pas risquer de les endommager.

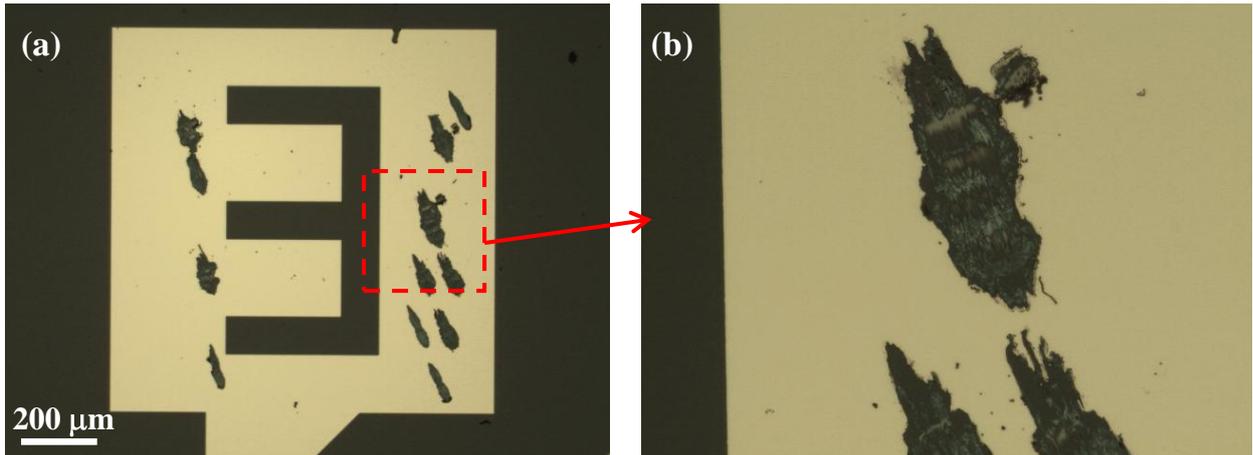


Figure II-22 : Arrachement de la couche Ti/Au lors de l'étape de micro-soudure. (a) Image au microscope optique d'un plot de contact. (b) Zoom sur la zone entourée en pointillés rouges.

Nous venons de décrire toutes les étapes de fabrication des échantillons. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons intéresser à la réalisation des nanogaps par la technique d'électromigration.



## Chapitre III.

# Electromigration de nanofils d'or polycristallins

III.1.	REALISATION DE NANOGAPS PAR ELECTROMIGRATION.....	76
III.1.1.	<i>Dispositif expérimental</i> .....	77
III.1.1.1.	Banc de mesure sous pointes.....	78
III.1.1.2.	Dispositif expérimental pour l'étude par imagerie AFM en temps réel d'une procédure d'électromigration.....	78
III.1.2.	<i>Les programmes Labview</i> .....	81
III.1.2.1.	Procédure d'électromigration "rampe unique".....	81
III.1.2.2.	Procédure d'électromigration "contre-réaction".....	81
III.2.	ELECTROMIGRATION DE NANOFILS D'OR POLYCRISTALLINS PAR LA PROCEDURE "RAMPE UNIQUE".....	85
III.3.	ELECTROMIGRATION DE NANOFILS D'OR POLYCRISTALLINS PAR LA PROCEDURE "CONTRE-REACTION".....	87
III.3.1.	<i>Etude de la formation des nanogaps par microscopie à force atomique en temps réel</i> .....	88
III.3.1.1.	Etude du stade initial d'une procédure d'électromigration.....	88
III.3.1.2.	Limite de résolution de l'AFM.....	92
III.3.2.	<i>Evolution des propriétés électriques du nanofil au cours de l'électromigration</i> .....	94
III.3.2.1.	Premier régime : électromigration à tension constante.....	95
III.3.2.2.	Second régime : électromigration à puissance dissipée maximum constante.....	97
III.3.3.	<i>Rôle des joints de grains dans le processus d'électromigration</i> .....	99
III.3.3.1.	Etude de la couche d'or en diffraction de rayon X.....	99
III.3.3.2.	Etude du rôle des joints de grain à partir des images AFM.....	102
III.3.4.	<i>Morphologie finale des nanogaps</i> .....	104
III.3.4.1.	Mécanisme de re-dépôt.....	104
III.3.4.2.	Localisation du nanogap dans le nanofil.....	105
III.4.	CONCLUSION.....	106

Comme nous avons pu le constater au fil du chapitre I, la fabrication de nanogaps par électromigration connaît un intérêt croissant depuis une dizaine d'années. De nombreuses études ont notamment permis d'identifier<sup>[LAM03],[TRO06]</sup> la température et son contrôle comme paramètres clés pour l'électromigration. Néanmoins, l'influence d'autres paramètres comme la microstructure de la couche d'or est encore à préciser. Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes inhérents à la formation des nanogaps et ainsi obtenir un meilleur contrôle de leur géométrie, il apparaît essentiel d'imager la structure des nanofils pendant l'électromigration. Ces cinq dernières années, des études menées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et en Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont permis de révéler en partie ces mécanismes. Les études temps réel par MEB<sup>[TAY07]</sup> ont apporté une confirmation directe que la valeur de résistance placée en série avec le nanofil est un paramètre critique pour le contrôle de la taille et de la forme finale du nanogap (chapitre I, § I.3.3.1, p. 19). Les études TEM<sup>[HEE07],[STR08]</sup> ont révélé que l'électromigration se produit préférentiellement le long des joints de grains ainsi que la formation de facettes au cours de l'électromigration. Néanmoins, cette technique qui apporte d'importantes informations structurales de par sa résolution, ne procurent pas d'informations quantitatives quant aux hauteurs des structures. Pour obtenir ces informations, cruciales pour comprendre les flux de matière au cours du processus d'électromigration, la Microscopie à Force Atomique (AFM) pourrait se révéler plus adaptée. De plus, comparativement au TEM, c'est une technique peu complexe à mettre en œuvre puisqu'elle ne nécessite pas la fabrication d'échantillons

spécifiques<sup>1</sup>. Les études réalisées ne présentent pas de corrélation entre les mesures de transport électriques et les caractérisations structurales. Ce troisième chapitre est consacré à l'étude de l'électromigration dans des nanofils d'or de structure polycristalline. Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé deux procédures, respectivement nommées "rampe unique" et "contre-réaction". Dans une première partie, nous décrivons ces procédures ainsi que le dispositif expérimental mis en œuvre. Dans la seconde partie, nous étudions le comportement électrique de nanofils soumis à la méthode "rampe unique". La troisième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de l'électromigration de nanofils par la technique "contre-réaction". Nous y présentons une étude de la dynamique de formation des nanogaps par Microscopie à Force Atomique (AFM) en temps réel. Cette étude nous a permis de corréler les mesures de transport électrique aux évolutions structurales du nanofil pendant l'électromigration. Nous avons également étudié le rôle des microstructures dans la formation des nanogaps.

#### **III.1. Réalisation de nanogaps par électromigration**

Les nanogaps réalisés dans le cadre de ce travail de thèse ont été obtenus par la technique d'électromigration. Cette technique consiste à appliquer de fortes rampes de tensions à un nanofil, jusqu'à sa rupture. Nous avons vu dans le chapitre I que de nombreuses études ont permis d'identifier la température et son contrôle comme un paramètre clé. En effet, il a été montré qu'une augmentation de température incontrôlée peut mener à la formation de larges nanogaps et/ou à la présence de résidus métalliques dans le gap. Limiter l'augmentation de température pendant l'électromigration se révèle alors être un enjeu majeur pour obtenir des nanogaps compatibles avec l'électronique moléculaire. Différentes approches ont été abordées pour fabriquer des nanogaps par la technique d'électromigration. Nous avons fait le choix d'utiliser les deux approches "rampe unique" et "contre-réaction". Le principal intérêt de la technique "rampe-unique" est qu'il est possible d'obtenir des nanogaps en seulement quelques minutes, là où les autres techniques demandent plusieurs heures. Les études menées ont toutefois montré qu'il est difficile de contrôler la température avec cette technique. Malgré cela, nous avons vu qu'il était possible d'en améliorer considérablement le rendement en jouant sur un certain nombre de paramètres. Devant le principal intérêt de cette méthode, nous avons voulu voir s'il était possible d'obtenir des nanogaps compatibles avec l'électronique, avec notre dispositif expérimental. Les premiers résultats obtenus étant peu encourageants, nous avons choisi de focaliser notre étude sur l'approche "contre-réaction". Cette technique, développée afin de limiter les effets de température néfastes pour la formation des nanogaps, permet un contrôle optimum de la température de la jonction au cours de l'électromigration. Le nanogap est progressivement formé par une succession de rampe de tension. Plusieurs groupes ont montré que cette technique permet d'obtenir des nanogaps de dimensions nanométriques et exempts d'agrégats d'or, avec un bon rendement. Ces deux procédures seront décrites dans cette section ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en œuvre.

---

<sup>1</sup> Les nanofils imagés en TEM sont réalisés sur membranes.

### III.1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est commun aux deux procédures d'électromigration que nous avons mises en œuvre. Il est constitué d'un "source-mètre" Keithley 2400, en mode source de tension, piloté par ordinateur par le biais d'une interface GPIB. Un programme élaboré sous Labview est utilisé pour contrôler la (les) rampe(s) de tension appliquée(s) aux bornes du nanofil et mesurer le courant circulant dans l'échantillon. La procédure d'électromigration est entièrement contrôlée par le programme. Trois bancs de transport ont été utilisés pour réaliser les procédures d'électromigration :

- Un banc de transport sous pointes à température ambiante (§ III.1.1.1, p. 78), que nous avons essentiellement utilisé pour mettre au point les procédures d'électromigration.
- Un cryostat pour réaliser, à basse température, des procédures d'électromigration et la caractérisation électrique des nanogaps (chapitre V, § V.1 p. 126).
- Un microscope à force atomique (AFM) qui a été adapté pour réaliser de l'imagerie en temps réel au cours d'une procédure d'électromigration (§ III.1.1.2, p. 78).

Les échantillons électromigrés dans le cryostat et sous AFM nécessitent d'être micro-soudés sur puce (chapitre II, § II.3.4, p. 69) afin d'être connectés électriquement au *setup* d'électromigration. Le schéma électrique du dispositif de mesure présenté en *Figure III-1* est commun aux trois bancs de mesure. Toutes les procédures d'électromigration sont réalisées en configuration deux pointes, dans laquelle le nanofil se trouve placé en série avec une résistance supplémentaire que nous appellerons  $R_S$  par la suite. Cette résistance qui comprend la résistance des pistes électriques de l'échantillon, des pointes de mesure, des câbles ainsi que la résistance interne du Keithley 2400 est généralement plus importante que celle du nanofil avant électromigration. Sa valeur a été estimée à partir de la mesure de résistance du fil de référence (de largeur 1  $\mu\text{m}$ ) présent sur chacun de nos échantillons (chapitre II, § II.3.2.1, p. 60). De cette façon,  $R_S$  a été estimée entre 40  $\Omega$  et 60  $\Omega$ , tous bancs de mesure confondus.

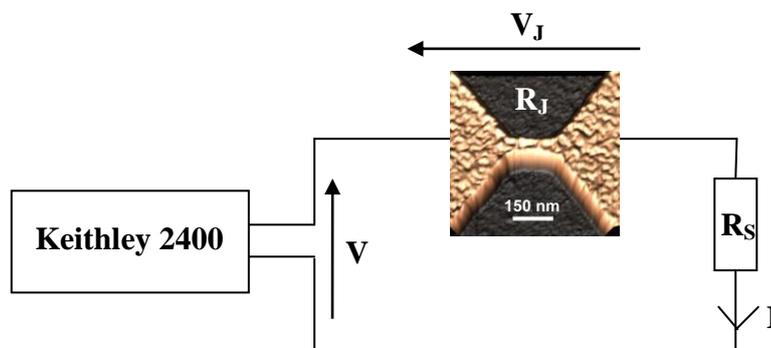


Figure III-1 : Dispositif expérimental commun aux protocoles d'électromigration "rampe unique" et "contre-réaction".

### III.1.1.1. Banc de mesure sous pointes

Le banc de mesure sous pointes que nous avons utilisé est représenté en *Figure III-2*, p. 79. Ce banc de transport nous a essentiellement servi à mettre au point les procédures d'électromigration. Grâce aux pointes montées sur micromanipulateur et à une caméra qui permet de les positionner précisément sur les plots de contacts, il est aisé de connecter rapidement et facilement de nombreux nanofils au *setup* d'électromigration. Ainsi, ce banc nous a permis de gagner un temps considérable lors de la phase de développement des procédures, comparativement à un banc nécessitant de micro-souder les échantillons un à un. Les pointes sont connectées au Keithley 2400 par l'intermédiaire de deux câbles coaxiaux.

### III.1.1.2. Dispositif expérimental pour l'étude par imagerie AFM en temps réel d'une procédure d'électromigration.

L'évolution morphologique des nanofils au cours de procédures d'électromigration "contre-réaction" a été étudiée en temps réel, par microscopie à force atomique. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Jean-Luc Bubendorff, à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. La formation des nanogaps par électromigration a été imagée dans un microscope à force atomique Nanoscope V (Veeco), dans les conditions ambiantes. Les échantillons situés dans l'AFM sont connectés au *setup* d'électromigration par l'intermédiaire d'un dispositif fabriqué sur mesure pour le Nanoscope V. Ce dispositif est représenté en *Figure III-3-[a-c]*, p. 80. Un porte-échantillon placé sous la tête de l'AFM peut accueillir un échantillon micro-soudé sur puce, comprenant 7 nanofils (chapitre II, § 60, p. 60). L'échantillon y est relié à 8 fils électriques souples, transformés en 8 connecteurs BNC au niveau d'une boîte à contacts. Il est alors raccordé au Keithley 2400 par des fiches BNC. Toutes les précautions sont prises pour prévenir la destruction des nanofils par décharges électrostatiques (chap. II, § II.4.2, p. 71) lors de la mise en place de l'échantillon ou de la connexion au Keithley 2400. Avant la mise en place de chaque nouvel échantillon, tous les contacts sont mis en court-circuit et reliés à la masse (BNC femelle jaune) par des fiches BNC au niveau de la boîte à contacts. Le court-circuit n'est retiré qu'une fois le nanofil connecté au Keithley 2400. De plus, lors de chaque intervention l'expérimentateur est relié à la masse par un bracelet. Pendant la phase de connection, le courant circulant dans le nanofil est limité au minimum (10 nA) par la *compliance* du Keithley 2400.

Les échantillons sont imagés en mode *tapping*. Des pointes "*ultrasharp*" en Si (SNL-10) de rayon de courbure nominal 2 nm ont été utilisées (*Figure III-3-d*). Ces pointes sont munies de leviers en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de constante de raideur  $0.37 \text{ N.m}^{-1}$ . Leurs caractéristiques géométriques sont données dans le tableau de la *Figure III-3-d*. Les images sont acquises avec un taux d'échantillonnage de  $512 \times 512$  pixels et une fréquence de balayage de 12 Hz. Cela correspond à une durée d'acquisition de 42 s par image. Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel WSXM 4.0<sup>[HOR07]</sup>.

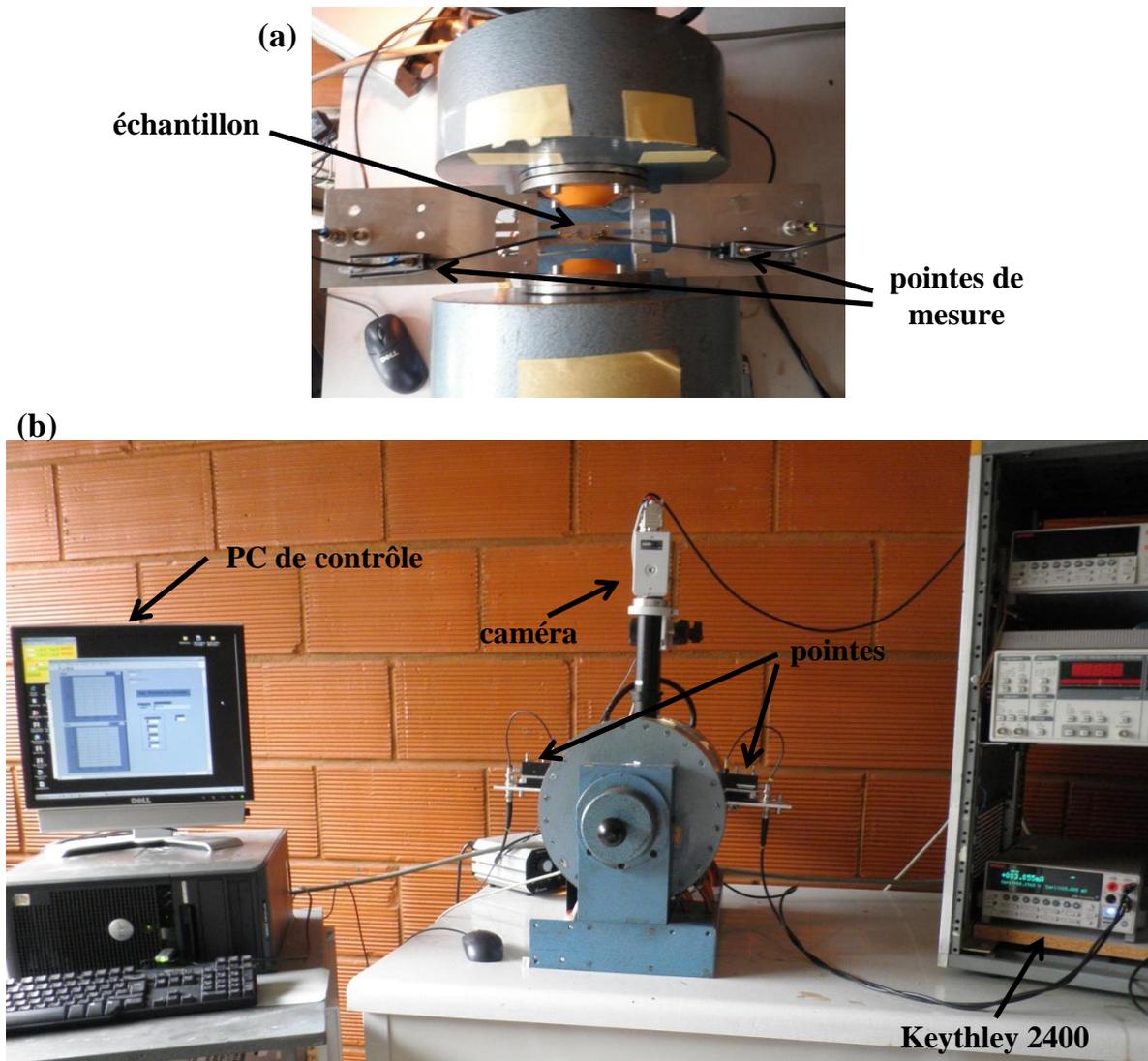


Figure III-2 : Banc de transport sous pointes. (a) Vue du dessus du porte-échantillon et des pointes. (b) Vue d'ensemble du banc.

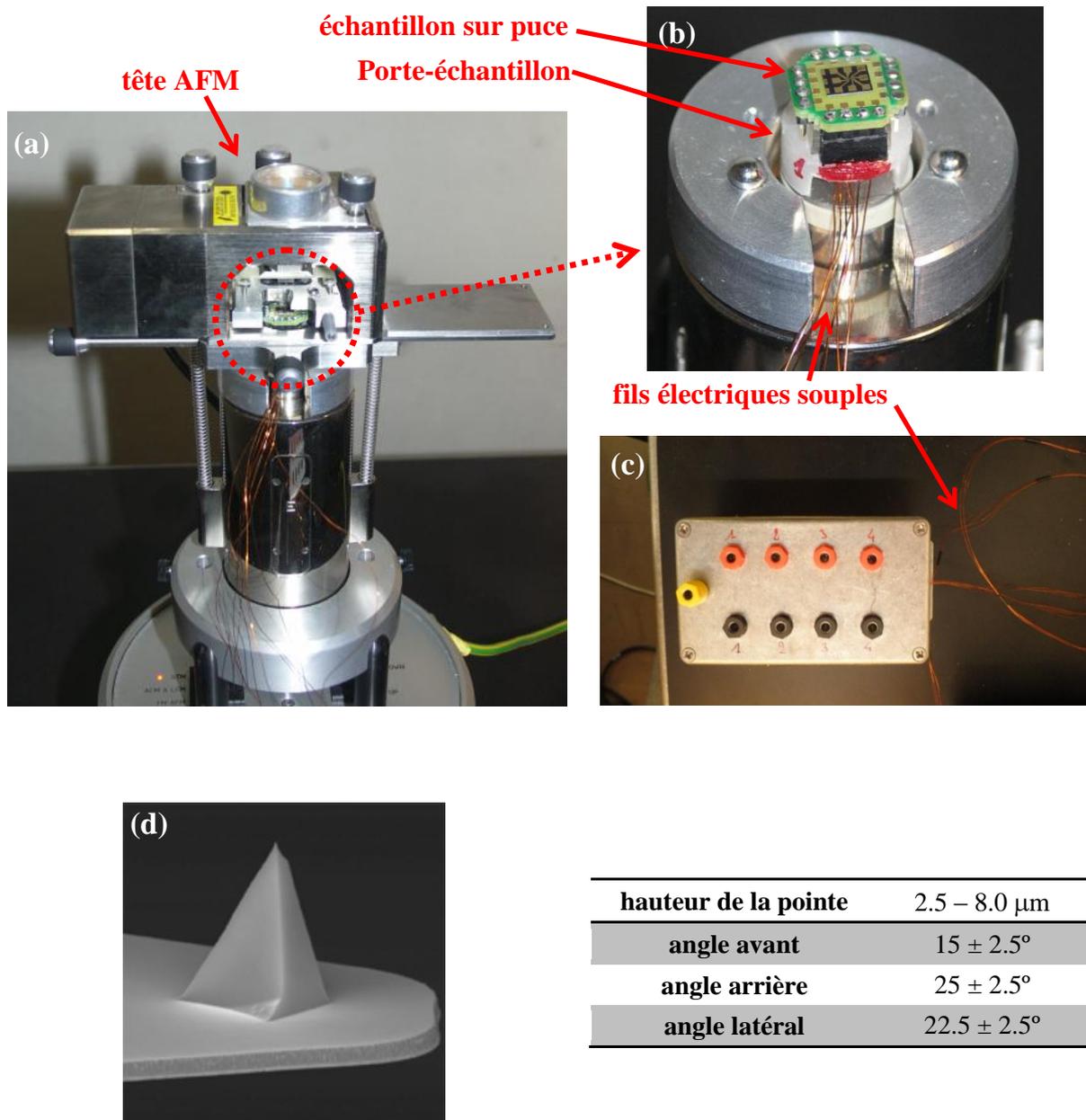


Figure III-3 : Dispositif expérimental pour l'imagerie par microscopie à force atomique au cours de procédure d'électromigration. (a) Echantillon placé dans l'AFM. (b) Porte-échantillon. (c) Boîte à contacts. (d) Caractéristiques géométriques des pointes SNL-10.

### III.1.2. Les programmes Labview

#### III.1.2.1. Procédure d'électromigration "rampe unique"

Notre procédure d'électromigration "rampe unique" est similaire à celle développée initialement par Park et collaborateurs en 1999<sup>[PAR99]</sup>. Une unique rampe de tension de 1 mV/s est appliquée aux bornes de la jonction jusqu'à ce que sa résistance atteigne la valeur finale souhaitée  $R_f$ . La procédure d'électromigration est intégralement contrôlée par un programme écrit sous Labview. La résistance de la jonction est testée toute les 20 ms. Lorsque la résistance finale souhaitée  $R_f$  est atteinte, la rampe est stoppée et la tension aux bornes de la jonction est ramenée à zéro en moins de 1 ms. Le réglage des paramètres de l'électromigration se fait via la face avant du programme (*Figure III-6, p. 84*). Les données y sont affichées sous forme de graphiques. L'affichage et l'enregistrement des données ont lieu à la fin de la procédure de façon à ne pas ralentir le programme lorsque la jonction atteint la valeur finale.

#### III.1.2.2. Procédure d'électromigration "contre-réaction"

La procédure d'électromigration "contre-réaction" utilisée au cours de la thèse est similaire<sup>2</sup> à celle développée par Strachan et collaborateurs<sup>[STR05]</sup>. Elle consiste à appliquer une succession de rampes de tension de quelques mV/s au nanofil tout en contrôlant l'évolution de sa résistance. Afin de contrôler le taux d'électromigration, chaque rampe est limitée par une valeur maximum de résistance définie initialement. Lorsque cette valeur est atteinte au cours d'une rampe, la rampe est arrêtée et la tension aux bornes du nanofil est diminuée de façon à stopper l'électromigration. Le processus est répété en augmentant graduellement la valeur maximum de résistance, jusqu'à ce que la jonction atteigne la résistance finale souhaitée. La *Figure III-4* illustre ce processus.

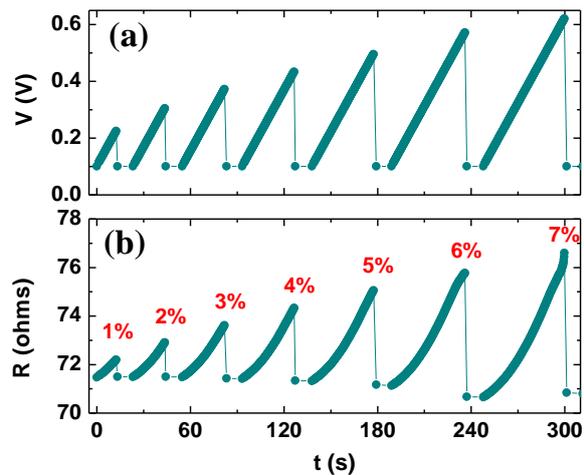


Figure III-4 : (a) Succession de rampes de tension appliquées aux bornes d'un nanofil lors d'une procédure d'électromigration contrôlée. (b) Evolution de la résistance en fonction du temps lors du même processus. Chaque rampe de tension est limitée par une valeur définie initialement.

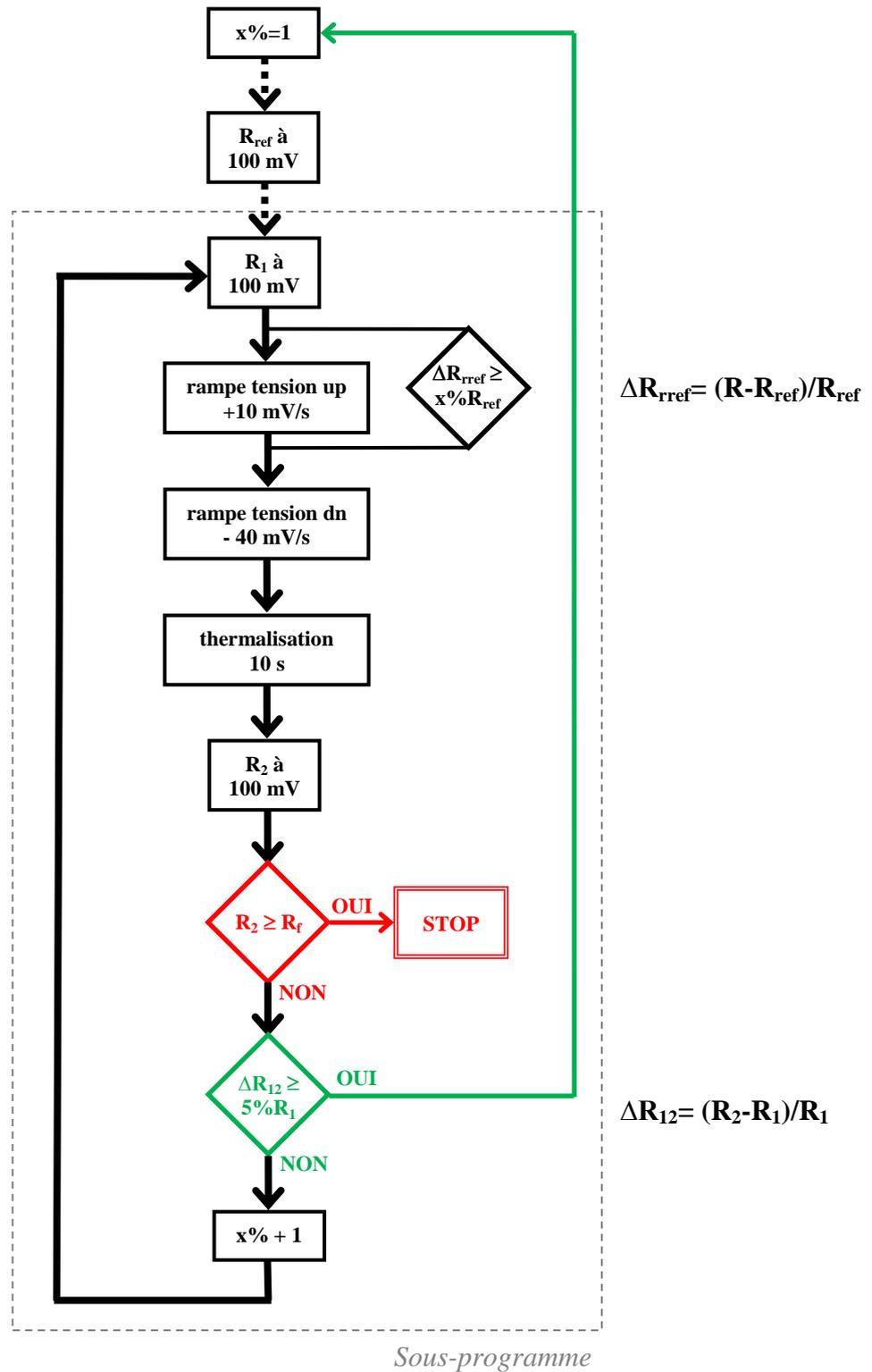
<sup>2</sup> dans notre procédure, l'électromigration est stoppée en ramenant la tension à 100 mV et non en la diminuant de 100 mV. Cela permet de comparer des résistances mesurées dans les mêmes conditions.

La structure du programme d'électromigration "contre-réaction" développé en langage Labview est schématisée en *Figure III-5, p. 83*. La boucle qui génère et contrôle les rampes de tensions appliquées aux bornes de la jonction est représentée en traits pleins noirs. Cette boucle est définie dans un sous-programme. Chaque rampe de tension (+ 10 mV/s à partir de 100 mV) est appliquée aux bornes de la jonction jusqu'à ce que sa résistance varie d'un certain pourcentage  $x\%$  par rapport à la résistance de référence  $R_{ref}$  ( $(R-R_{ref})/R_{ref} \geq x\%$ ), mesurée avant électromigration. Généralement, on commence avec une variation  $x\% = 1\%$  qui est incrémentée de 1 à chaque itération (*Figure III-4*). Une mesure de la résistance de la jonction est effectuée à chaque point de la rampe, 20 ms après l'application de la tension. Une fois cette résistance atteinte, la rampe est stoppée et la tension est rapidement diminuée (- 40 mV/s) jusqu'à 100 mV. L'échantillon est alors thermalisé pendant 10 s avant de passer à l'itération suivante. Deux conditions peuvent faire sortir le programme de cette boucle :

- Lorsque la résistance de la jonction après thermalisation  $R_2$  est supérieure ou égale à la résistance finale souhaitée  $R_f$ , la procédure est stoppée par le programme principal. Cette condition apparaît en couleur rouge sur le diagramme.
- Si la variation de résistance au cours d'une rampe ( $(R_2-R_1)/R_1$ ) est supérieure ou égale à 5%, la boucle s'arrête. Dans le programme principal, une nouvelle valeur de  $R_{ref}$  est mesurée et la valeur de  $x\%$  est réinitialisée. Cette condition permet de ne pas bloquer le programme lorsqu'un saut de résistance important se produit au cours d'une rampe.

Pour pouvoir être comparées, les résistances  $R_{ref}$ ,  $R_1$  et  $R_2$  sont toutes mesurées à 100 mV.

Le réglage des paramètres de l'électromigration se fait via la face avant du programme principal (*Figure III-6-b, p. 84*). Elle se divise en quatre zones comprenant les paramètres d'enregistrement des données, des rampes montantes et descendantes ainsi que la résistance finale souhaitée  $R_f$ . Les données sont visualisées au cours de la procédure sur la face avant du sous-programme (*Figure III-6-c, p. 84*). L'affichage des données se fait en fin de boucle afin de ne pas ralentir le programme lorsque la résistance maximale autorisée au cours d'une rampe est atteinte. La face avant du sous-programme se divise en trois zones. La zone centrale matérialisée en rouge affiche les paramètres d'électromigration définis dans le programme principal. Quatre graphiques permettent de suivre les évolutions du courant en fonction de la tension  $I(V)$  mais également de la résistance en fonction de la tension  $R(V)$  et du temps  $R(t)$ . Les valeurs des résistances mesurées à chaque point de la boucle ainsi que la variation de résistance  $x\%$  sont affichées dans une troisième zone (de couleur verte) à chaque itération.

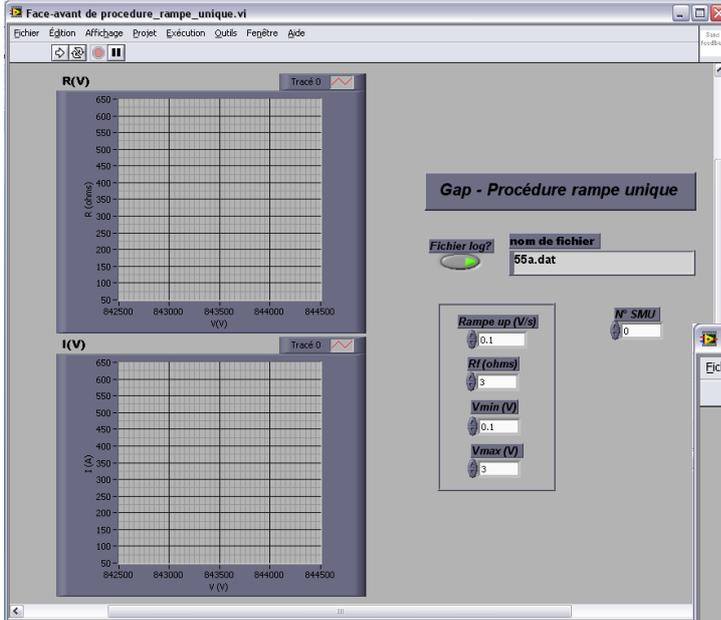


$$\Delta R_{rref} = (R - R_{ref}) / R_{ref}$$

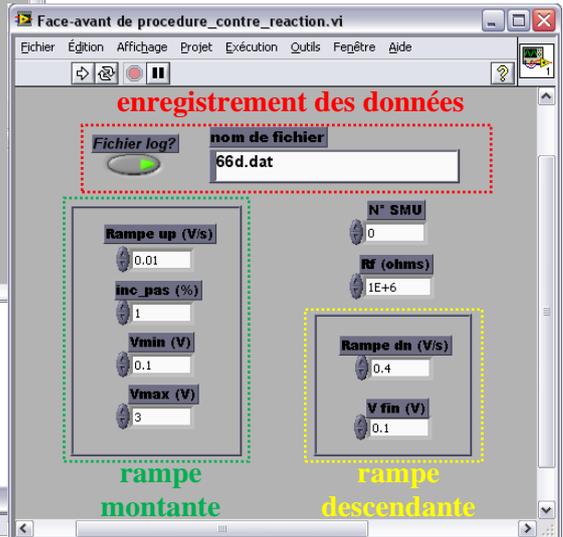
$$\Delta R_{12} = (R_2 - R_1) / R_1$$

Figure III-5 : Schéma de fonctionnement du programme d'électromigration "contre-réaction" développé en langage Labview.

(a)



(b)



(c)

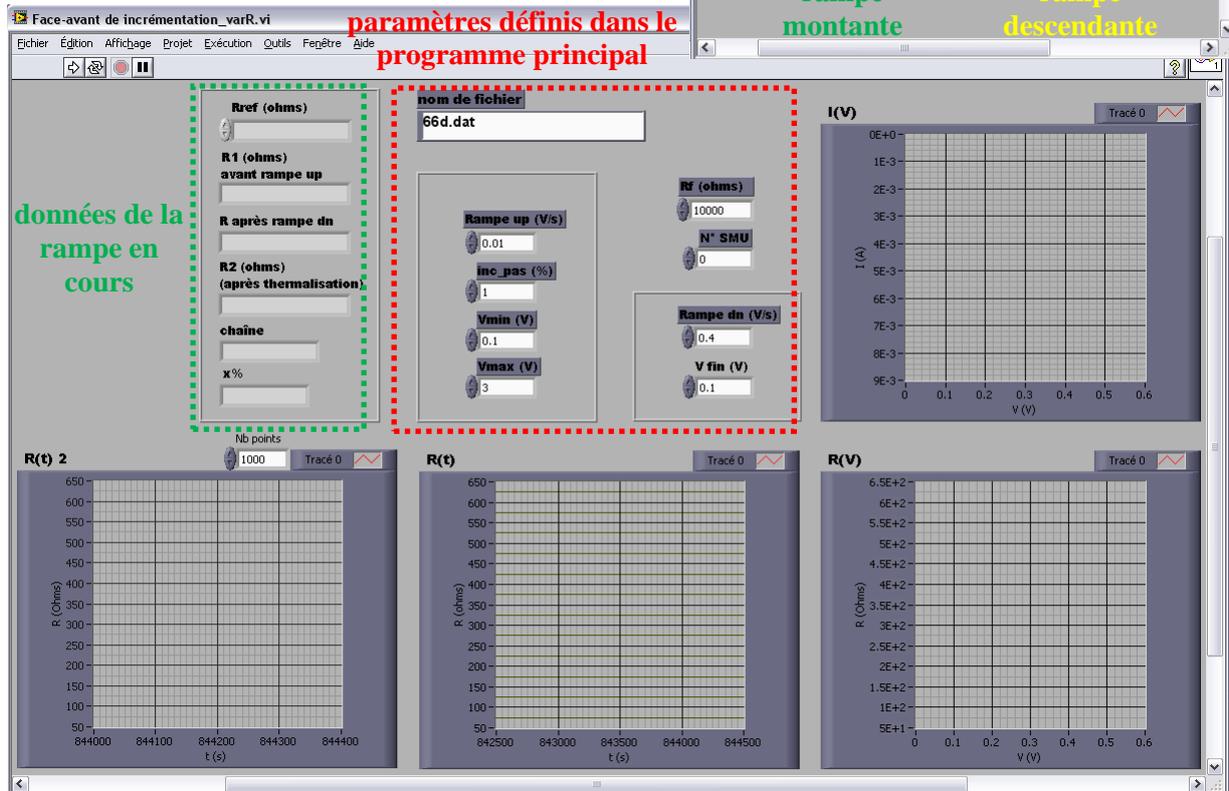


Figure III-6: Programmes écrit sous Labview. (a) Face avant du programme d'électromigration "rampe unique". (b) Face avant du programme d'électromigration "contre-réaction". (c) Face avant du sous-programme.

### III.2. Electromigration de nanofils d'or polycristallins par la procédure "rampe unique"

La *Figure III-7-a* montre une caractéristique courant-tension typique, obtenue lors d'une procédure d'électromigration non contrôlée. L'évolution du courant avec la tension est similaire à celles déjà reportées dans la littérature pour des protocoles d'électromigration analogues<sup>[RAM05],[ZAN05],[MAH06]</sup>. Cette évolution comprend trois phases.

Dans la première, le courant évolue de façon régulière avec la tension. Nous observons cette évolution jusqu'à ce que la densité de courant critique nécessaire à l'initiation de l'électromigration soit atteinte (*inset Figure III-7-a*). Une fois cette valeur atteinte, le courant stagne puis chute rapidement de façon abrupte en dessous du milliampère. Cette deuxième phase qui marque le début de l'électromigration est alors associée à une évolution importante de la résistance de la jonction (*Figure III-7-b*). Pour ce nanofil, le point de rupture est atteint pour une tension de 0,5 V et un courant critique de 10,8 mA. La densité de courant au sein du nanofil à ce moment est de l'ordre de  $4 \cdot 10^8$  A/cm<sup>2</sup>. La *Figure III-7-c* présente les valeurs de tension et courant critiques atteints par 20 nanofils appartenant au même échantillon et électromigrés à des températures de 12 K et 80 K. Les données à 80 K présentent une dispersion de 0,22 V pour la tension critique et de 4 mA pour le courant critique. Les nanofils électromigrés à 12 K semblent présenter une plus faible dispersion de ces valeurs. Néanmoins, la statistique à cette température est trop faible pour conclure.

Sur la *Figure III-7-a*, on observe qu'après le point de rupture la jonction présente une résistance de 1,5 k $\Omega$  (correspondant à 8,6  $G_0$ ). Le nanofil n'est alors pas totalement cassé. Durant la troisième phase, la résistance (ou conductance) de la jonction évolue par sauts jusqu'à devenir très importante. La *Figure III-7-b* montre l'évolution de la conductance normalisée par  $G_0$  de la jonction en fonction de la tension dans cette phase. La conductance évolue par sauts avec un plateau à 4  $G_0$  avant que le nanofil ne se casse définitivement. Ces variations par sauts indiquent que le système se trouve dans un régime quasi-balistique (Chapitre I, § I.1.1, p. 7). Ce comportement a été observé sur les 19 autres nanofils électromigrés par cette méthode. Le fait que le nanofil ne casse pas définitivement au point de rupture signifie que l'influence de la résistance série sur la procédure d'électromigration est finalement limitée dans notre cas.

Néanmoins, les caractéristiques électriques des nanogaps<sup>3</sup> obtenus par cette procédure d'électromigration ont toutes révélé la présence de signatures attribuables à des effets de transport au sein d'objets (agrégats d'or ou molécules) piégés dans le gap (chapitre V, § V.2, p. 128). D'autres auteurs<sup>[ZAN05],[MAN09-d]</sup> reportent des résultats comparables avec des proportions atteignant jusqu'à 90 % des nanogaps. L'objectif étant de fabriquer des nanogaps "propres" (c'est-à-dire exempts d'agrégat et de molécule), compatibles avec la réalisation de transistors moléculaires, nous avons choisi de focaliser notre étude sur la procédure "contre-réaction" qui, d'après la littérature, présente de meilleurs résultats.

<sup>3</sup> Hormis les nanogaps pour lesquels aucun courant n'a pu être mesuré (chapitre V, §V.2.1, p. 128).

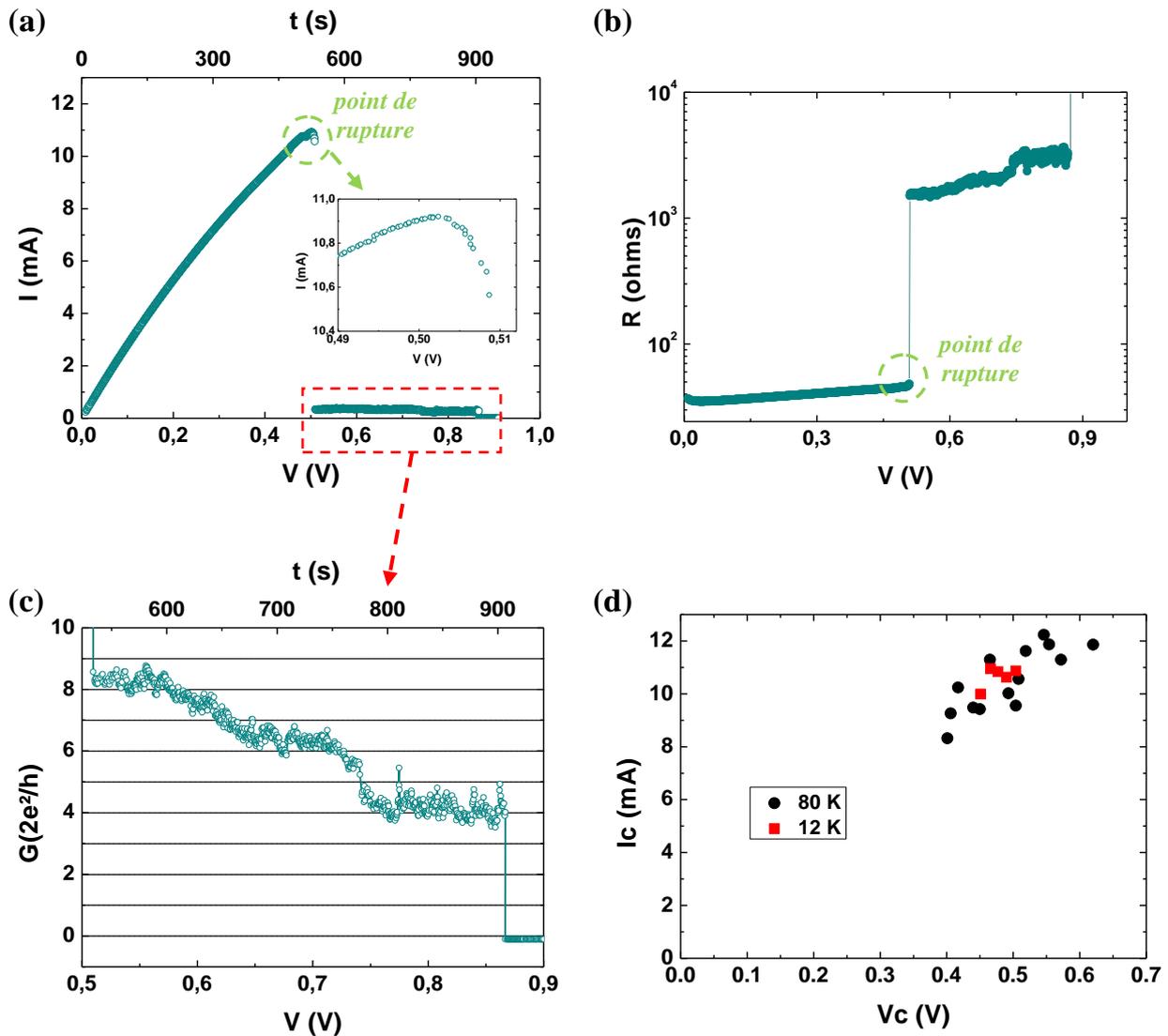


Figure III-7 : Electromigration d'un nanofil d'or polycristallin par la technique "rampe unique". Le nanofil électromigré est le GAP-090814/55c. La procédure a été réalisée dans le cryostat à une température de 12 K. La rampe de tension appliquée aux bornes du nanofil est de 1 mV/s (a) Evolution du courant en fonction de la tension au cours de la procédure. Agrandissement au point de rupture dans l'inset. (b) Evolution de la résistance du dispositif en fonction de la tension appliquée (échelle log). (c) Evolution de la conductance normalisée par  $G_0$  en fonction de la tension dans la troisième phase de la procédure. (d) Courant et tension au point de rupture ( $I_c$ - $V_c$ ) de 20 nanofils ayant subi une procédure d'électromigration "rampe unique" 12 K et 80 K.

### III.3. Electromigration de nanofils d'or polycristallins par la procédure "contre-réaction"

La Figure III-8 présente l'évolution des propriétés électriques d'un nanofil au cours d'une procédure d'électromigration "contre-réaction", sous les différentes formes que l'on rencontre couramment. On constate que cette évolution est similaire à celles déjà reportées dans la littérature pour des protocoles d'électromigration analogues<sup>[STR05],[ESE05],[HOF08]</sup>.

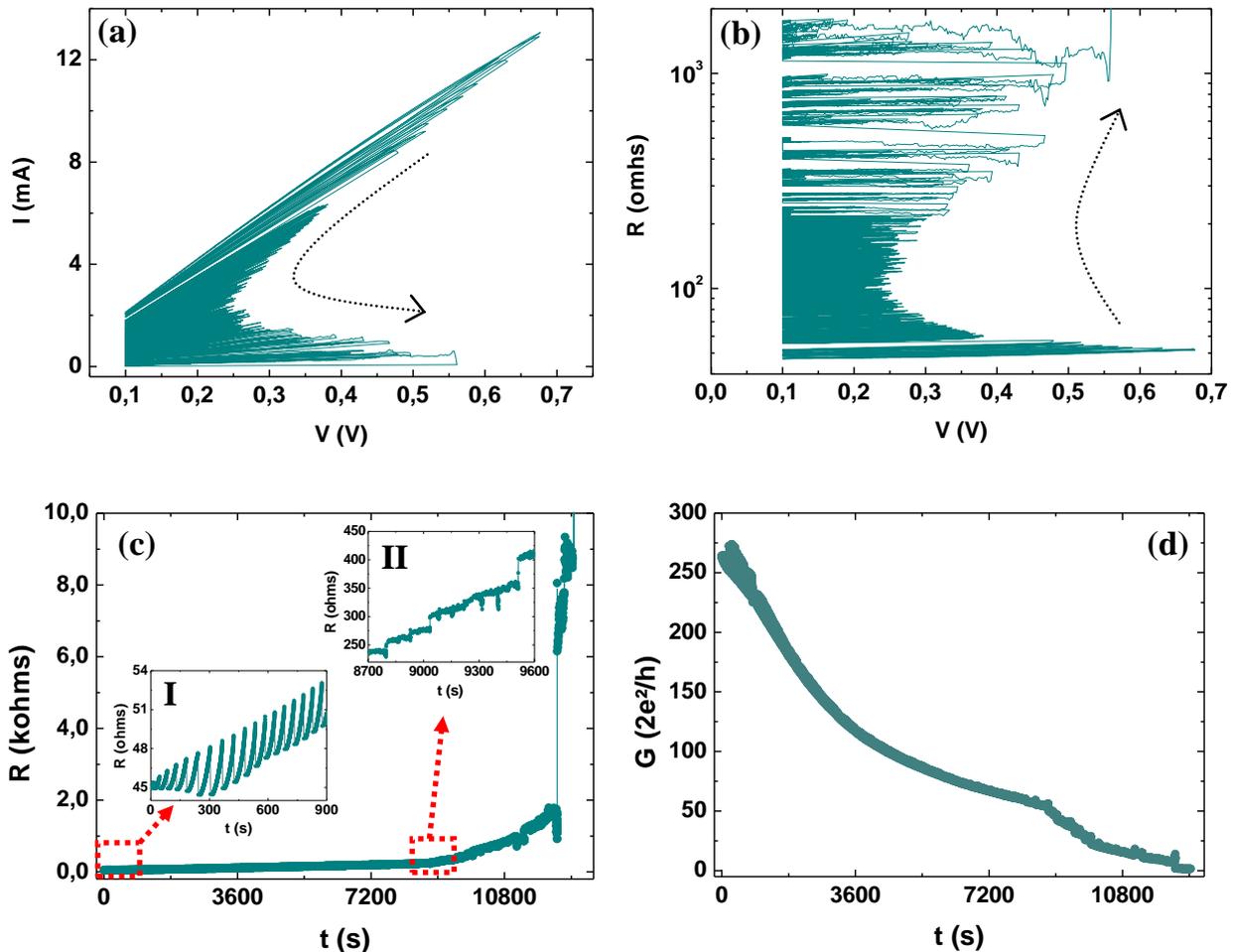


Figure III-8 : Procédure d'électromigration "contre-réaction" sur l'échantillon GAP-090331/76f à 300K. La rampe de tension montante appliquée aux bornes du nanofil est de 10 mV/s, la rampe descendante est de 40 mV/s. (a) Evolution du courant en fonction de la tension. (b) Evolution de la résistance (échelle log) en fonction de la tension. Les flèches indiquent la chronologie de l'électromigration. (c) Evolution de la résistance en fonction du temps. Les agrandissements en inset présentent l'évolution de la résistance dans les régimes de conduction diffusifs et quasi-balistiques. (d) Evolution de la conductance normalisée par le quantum de conductance  $G_0$  en fonction du temps.

Au fil des rampes de tension, la résistance du système augmente progressivement, signe que le nanofil s'amincit. La *Figure III-8-c* montre l'évolution de la résistance en fonction du temps. A partir de cette figure, on observe que la résistance du dispositif affiche des comportements différents (*inset I et II*) en fonction du degré d'avancement de la procédure d'électromigration. Dans cette section, nous présentons une étude de l'évolution des propriétés électriques de la jonction au cours de l'électromigration. Parallèlement à cette étude, les résultats des mesures d'imagerie AFM réalisées en temps réel pendant l'électromigration seront également exposés.

### **III.3.1. Etude de la formation des nanogaps par microscopie à force atomique en temps réel**

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'électromigration et obtenir des corrélations entre les évolutions de résistance et de morphologie du nanofil, nous avons étudié la dynamique de formation des nanogaps au cours de procédures "contre-réaction". Cette étude a été réalisée par Microscopie à Force Atomique (AFM) en temps réel. Nous avons choisi l'AFM puisque c'est une technique qui permet de d'obtenir une information quantitative de l'évolution topographique des nanofils (images en 3 dimensions). Elle est également moins complexe à mettre en oeuvre que la Microscopie Electronique en Transmission, qui nécessite de fabriquer des échantillons spécifiques (sur membranes).

Le montage expérimental permettant de connecter électriquement les nanofils au *setup* d'électromigration, tout en les imageant par AFM est également décrit au paragraphe III.1.1.2, p. 78. Les travaux présentés dans cette section ont été effectués en collaboration avec Jean-Luc Bubendorff, à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Cette étude a pu être réalisée sur un total de 5 nanofils.

#### **III.3.1.1. Etude du stade initial d'une procédure d'électromigration**

La *Figure III-9* présente les résultats obtenus durant le stade initial (premières 1080 s) de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP- 100902-3/55c. Les évolutions de la résistance en fonction du temps et de la tension appliquée (*inset*) sont données en *Figure III-9-a*. La courbe rouge correspond aux résistances maximales atteintes par le dispositif au cours de chaque rampe de tension. Cette courbe a une évolution linéaire puisque la résistance maximale atteinte au cours d'une rampe est limitée par le programme et augmentée de la même valeur à chaque nouvelle rampe. La courbe verte correspond à la résistance de la jonction, mesurée à 100 mV après thermalisation. Après une faible diminution (0,1 ohm après la 4<sup>ème</sup> rampe pour cet échantillon), la résistance augmente de façon régulière et progressive de 11,9  $\Omega$  jusqu'à 1080 s. L'augmentation de résistance fait suite à la rampe de tension la plus élevée. A partir de ce point, on observe une augmentation très rapide de la résistance du dispositif en bout de rampe (*inset*). La tension maximum appliquée à l'échantillon est de 0,54 V. A ce point, le nanofil subit une densité de courant de l'ordre de  $4 \cdot 10^8$  A/cm<sup>2</sup>. La rampe la plus élevée marque alors le début de l'électromigration.

Une sélection de six images acquises pendant le stade initial de cette procédure (*Figure III-9-[c-h]*) met en évidence l'évolution du nanofil depuis sa morphologie initiale (*Figure III-9-c*) jusqu'à la 667<sup>ème</sup> seconde de la procédure d'électromigration (*Figure III-9-c*). Le temps pour chaque image correspond au moment où la pointe balaye le centre du nanofil. Sur ces images, les électrons sont injectés du haut (cathode) vers le bas (anode). D'importantes modifications dans la structure du nanofil apparaissent clairement entre les images (c) et (h). Un vaste trou s'est formé du côté de la cathode tandis que des amoncellements de matière sont apparus tout au long du nanofil en direction de l'anode (zones jaunes). L'observation d'un transport de masse dans le sens du flux d'électron confirme que le phénomène mis en jeu est bien de l'électromigration.

Les mesures AFM permettent d'étudier quantitativement l'évolution de morphologie du nanofil. Dans cette optique, nous avons analysé les profils de différentes sections du nanofil (*Figure III-9-i*), dont les positions sont matérialisées par des traits pointillés sur l'image (c). Il apparaît que le processus est très inhomogène. Sur le profil D, par exemple, les deux côtés du nanofil subissent des évolutions d'amplitude radicalement différentes. A partir des profils de l'ensemble des images acquises durant le stade initial, nous avons tracé l'évolution d'amplitude d'une sélection de points (*Figure III-9-b*). Leurs positions sont matérialisées sur les images (c) et (h) ainsi que sur la *Figure III-9-i*.

La corrélation entre les mesures de transport et les mesures AFM permet de distinguer trois phases dans le déroulement du stade initial de la procédure. Dans une première phase, qui s'étend approximativement jusqu'à 120 s, aucune évolution d'amplitude n'est observée le long du nanofil. Pendant cette phase, il n'y a alors ni modification morphologique du nanofil, ni augmentation de résistance (seulement une légère diminution de 0,1  $\Omega$ ). La seconde phase débute aux environs de 120 s, avec la 4<sup>ème</sup> rampe de tension. A ce point de la procédure, la tension maximum (0,54 V) est appliquée aux bornes du nanofil et l'électromigration est initiée par une densité de courant d'environ  $4.10^8$  A/cm<sup>2</sup>. Sur les images AFM, on constate que quelques trous commencent à se former en bordure du nanofil (*Figure III-9-d*). A partir de ce point, la résistance du dispositif commence à augmenter. Au cours de la seconde phase, l'accroissement de la résistance est associé à d'importantes évolutions d'amplitude tout au long du nanofil. Une augmentation de résistance prononcée autour de 480 s est corrélée à la disparition d'un grain, indiqué par un cercle pointillé noir sur la *Figure III-9-g*. La phase 2 est donc associée à une évolution drastique de la morphologie du nanofil (comparer les *Figure III-9-e* et *Figure III-9-g*), menant à la structure finale du dispositif (*Figure III-9-h*). Ces importants mouvements de matière s'achèvent au début de la troisième phase. Pour cette dernière phase qui débute ici à 551 s, les modifications morphologiques sont marginales et limitées à la seule région du nanogap. Le seul changement observé entre 551 s et 1080 s est la disparition d'un grain dans la région du nanogap à 1003 s.

Les quatre autres échantillons électromigrés et imagés dans les mêmes conditions présentent un comportement analogue dans le premier stade du processus d'électromigration (1000 premières secondes). La *Figure III-10* montre les résultats obtenus pour l'échantillon GAP-100902-3/36d. Des films en trois dimensions ont été réalisés à partir de l'ensemble des images acquises pendant le stade initial de la procédure. Les images extraites des films des échantillons décrits dans cette section (GAP-100902-3/36d et GAP-100902-3/55c) sont visibles en Annexe 1 et Annexe 2, aux pages 153 et 155.

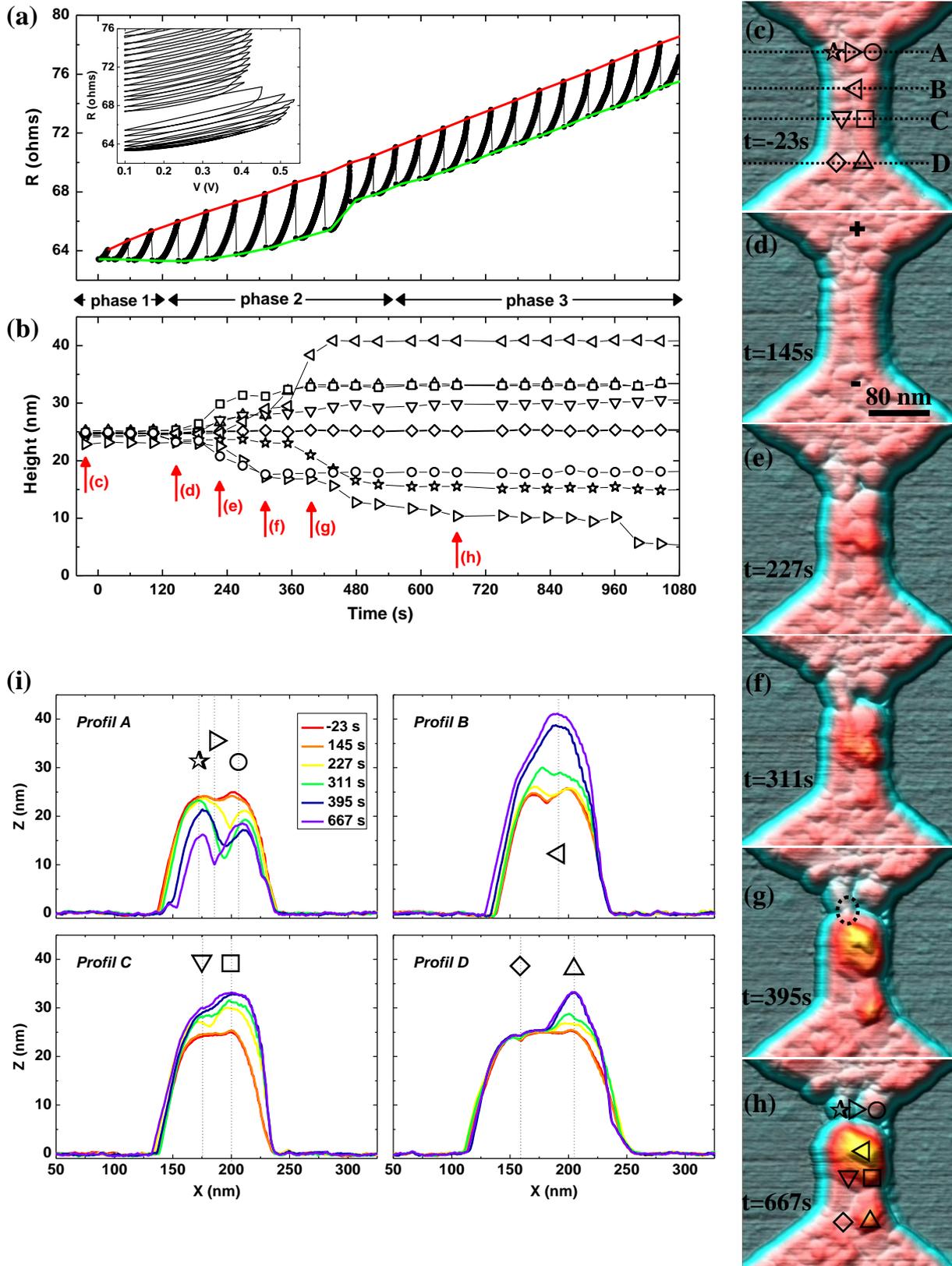


Figure III-9 : Stade initial de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3/55c. (a) Résistance en fonction du temps et de la tension appliquée (inset). (b) Evolution de l'amplitude du nanofil en fonction du temps, pour les points indiqués sur les figures (c) et (h). L'axe des abscisses est commun aux figures a et b. [c-h] Images AFM à six instants de la procédure. La fenêtre de balayage est de  $270 \times 270 \text{ nm}^2$  et le maximum de l'échelle en  $z$  correspond à  $42.7 \text{ nm}$ . (i) Profils obtenus à partir des images (c)-(h).

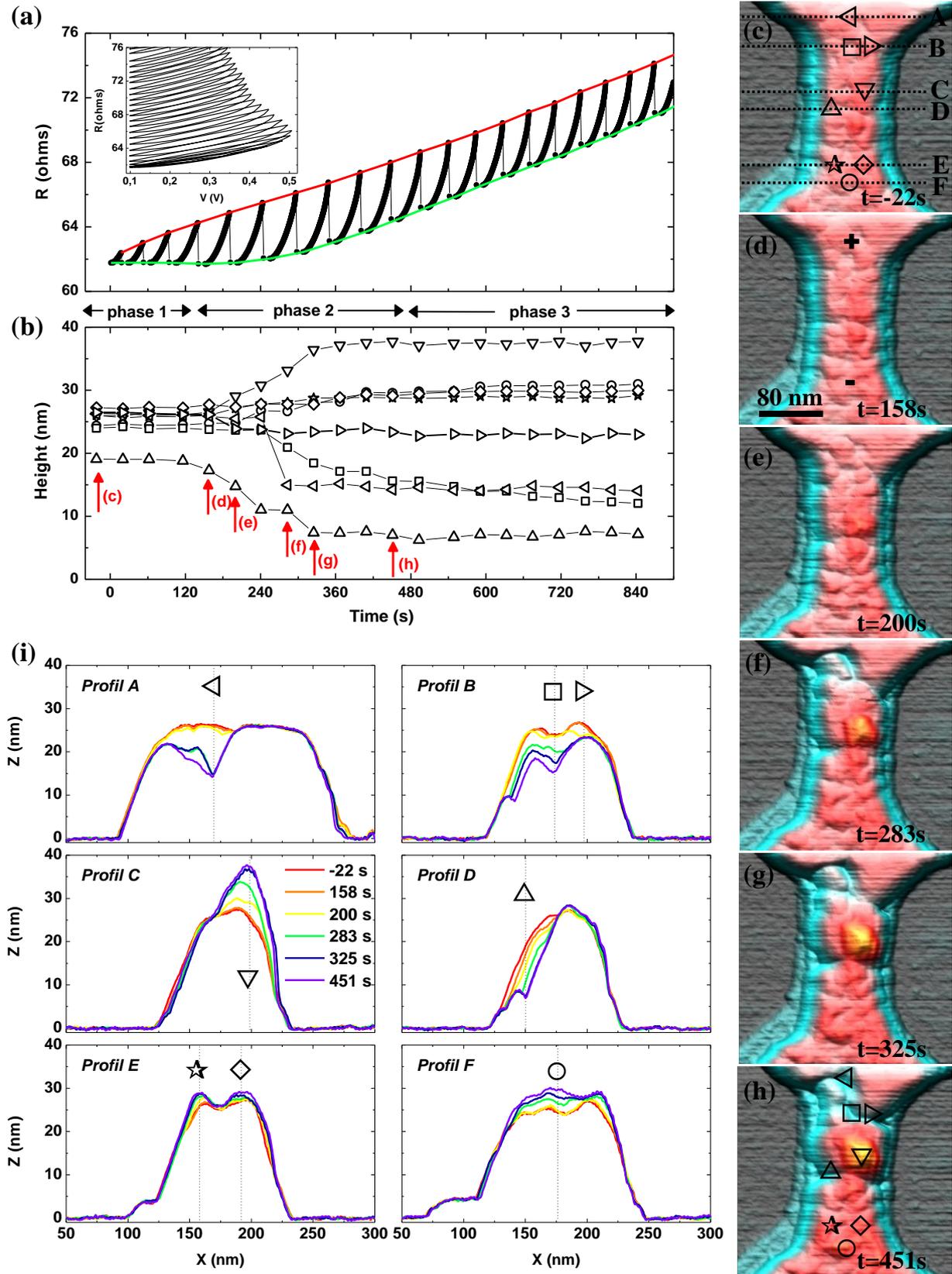


Figure III-10 : Stade initial de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3/36d. (a) Résistance en fonction du temps et de la tension appliquée (inset). (b) Evolution de l'amplitude du nanofil en fonction du temps, pour les points indiqués sur les figures (c) et (h). L'axe des abscisses est commun aux figures a et b. [c-h] Images AFM à six instants de la procédure. La fenêtre de balayage est de  $260 \times 260$  nm<sup>2</sup> et le maximum de l'échelle en z correspond à 42.6 nm. (i) Profils obtenus à partir des images (c)-(h).

III.3.1.2. Limite de résolution de l'AFM

La Figure III-11 présente les résultats de l'étude AFM obtenus après le stade initial, décrit dans le paragraphe précédent. Les Figure III-11-[a-f] correspondent aux images AFM de l'échantillon GAP-10 100902-2/34b, acquises à différents degrés d'avancement de la procédure. Pour plus de clarté, ces images ont été réduites à la région du futur nanogap. Entre les images (a) et (f), la résistance du nanofil augmente de quelques dizaines de mégaohms (Figure III-11-[h-j]). Afin de déterminer les évolutions morphologiques entre ces différentes images, nous avons tracé des profils dans les régions où le nanogap est le plus susceptible de se former (régions les plus amincies) (Figure III-11-g). La comparaison entre les profils des différentes images ne montre pas d'évolution structurale du nanofil, bien que sa résistance augmente de plusieurs ordres de grandeur.

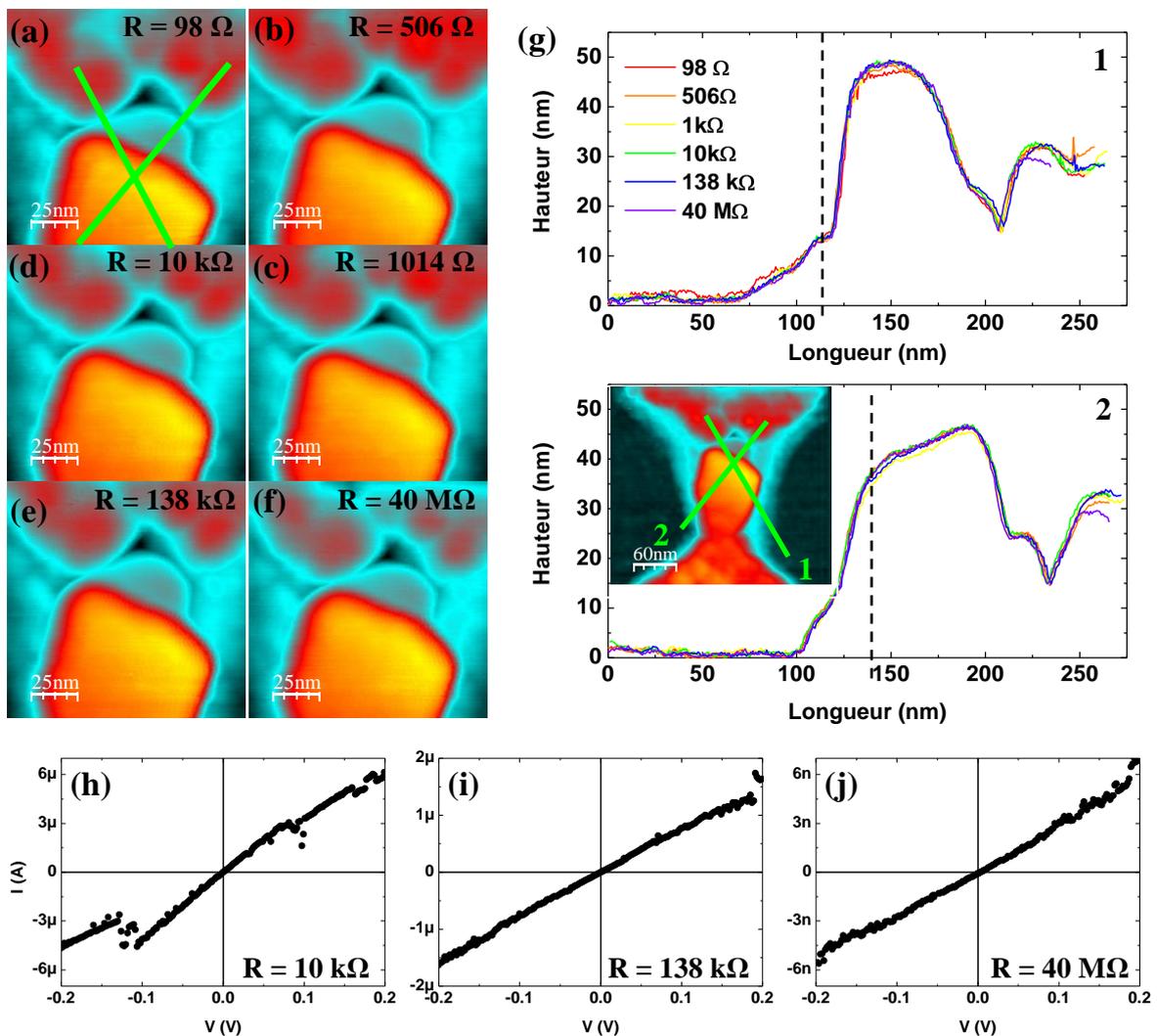
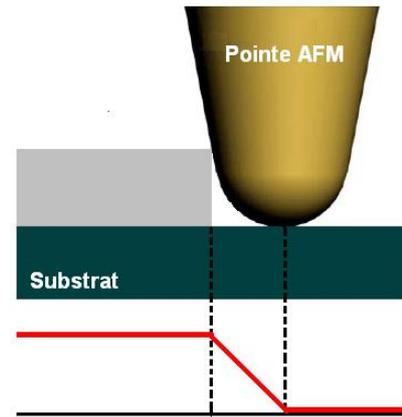


Figure III-11 : [a-f] Images AFM obtenues à différents stades de la procédure d'électromigration contrôlée, après la phase initiale. (g) Profils obtenus à partir des images (a) à (f) dans les deux zones où le nanogap est susceptible de se former. [h-j] Caractéristiques courant-tension mesurées lors de l'acquisition des images (d), (e) et (f).

Le fait que l'on ne distingue pas d'évolution sur les images AFM, bien que la résistance de la jonction augmente de façon importante peut provenir d'une limitation de résolution de l'AFM. La résolution latérale de cette technique est surtout limitée par la forme et le rayon de courbure de la pointe utilisée. Lorsque le rayon de courbure et l'angle d'ouverture de la pointe sont trop larges par rapport au relief de la surface, l'image obtenue par AFM est en réalité une convolution de la zone d'interaction pointe/échantillon (*Figure III-12*). L'image est le résultat d'une "dilatation" aux endroits où le relief de l'échantillon ne peut être totalement suivi par la pointe. L'asymétrie de la pointe impose alors une direction de balayage préférentielle (*Figure III-3-d, p. 80*). En effet, la convolution sera d'autant plus importante que l'angle d'attaque de la pointe sera grand, limitant ainsi la résolution latérale. Il est donc préférable de balayer la surface dans une direction perpendiculaire aux bords de marche, de façon à ce que ce soit l'avant de la pointe (angle le plus faible, de  $15^\circ$ ) qui attaque la marche.



*Figure III-12 : Représentation schématique de la convolution pointe/échantillon limitant la résolution latérale de l'AFM.*

En conséquence, les nanofils sont imagés en adoptant une direction de balayage perpendiculaire à la longueur du nanofil, de façon à obtenir la meilleure résolution sur les bords. Sous l'effet de l'électromigration, une ou plusieurs fissures se créent, généralement selon la perpendiculaire à la longueur du nanofil. En conséquence, la pointe balaie la surface parallèlement à la fissure ce qui peut occasionner une perte de résolution latérale dans la zone où se forme le nanogap. Les images des *Figure III-13-a* et *Figure III-13-b* montrent qu'une meilleure résolution de la région du nanogap peut être obtenue en tournant la direction de balayage de  $90^\circ$ . Les profils obtenus à partir de ces deux images (*Figure III-13-c*) confirment effectivement une légère amélioration de la résolution au niveau de la fissure. Néanmoins, si l'on considère la géométrie de la pointe, on constate que son angle d'ouverture (angle d'ouverture maximum  $\alpha = 45^\circ$ ) limite la pénétration dans la fracture (*Figure III-13-c*). L'image obtenue dans la région du nanogap correspond finalement à la forme de la pointe et ne donne qu'une sous-estimation de la profondeur de la fissure. Il est de ce fait impossible d'imager les mouvements de matière donnant lieu à la formation du nanogap. La Microscopie Electronique en Transmission<sup>[HEE07],[STR08]</sup> se révèle plus adaptée pour cette phase de la procédure.

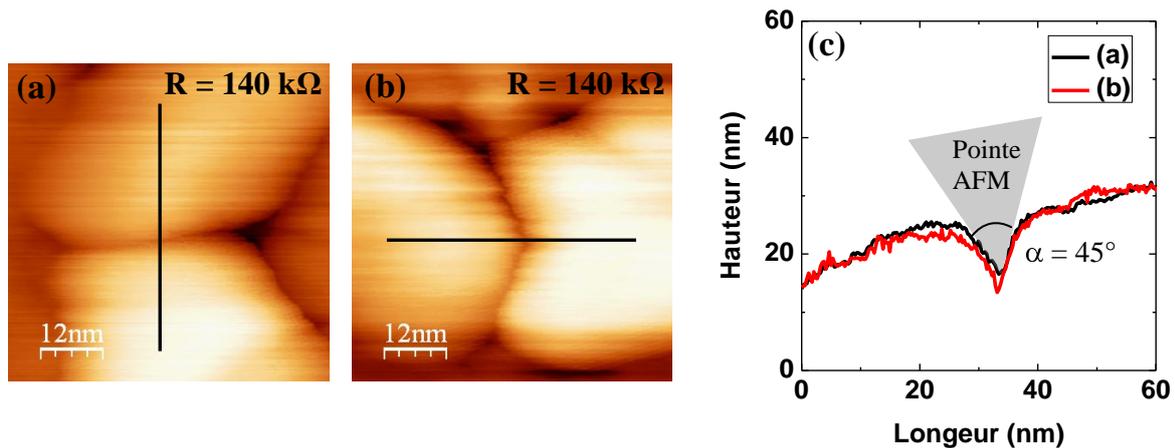


Figure III-13 : Influence de la géométrie de la pointe sur la résolution de l'AFM, pour l'échantillon GAP- 100902-3/47b. (a) et (b) Images AFM obtenues dans un stade avancé de l'électromigration, pour une résistance de nanofil de  $140 \text{ k}\Omega$ . La direction de balayage est tournée de  $90^\circ$  entre les images (a) et (b). (c) Sections de la région du nanogap obtenues à partir des images (a) et (b), dans un repère orthonormé. Leur position est représentée par un trait noir sur ces images. L'angle d'ouverture maximum de la pointe AFM est représenté sur cette figure. La résolution de l'AFM dans la fissure est clairement limitée par l'angle d'ouverture de la pointe.

### III.3.2. Evolution des propriétés électriques du nanofil au cours de l'électromigration

La Figure III-14-a présente l'évolution de la résistance d'un nanofil d'or polycristallin au cours d'une procédure d'électromigration "contre-réaction", en fonction du temps. A partir de cette figure, on observe que sa résistance augmente "progressivement" au cours de l'électromigration, sur une durée de 3 heures et 30 minutes. La durée moyenne d'une procédure, calculée à partir des données de tous les échantillons<sup>2</sup> réalisés lors de la thèse, est de 2 heures et 10 minutes.

Pour aller plus loin dans la description de cette procédure d'électromigration, nous avons également tracé les évolutions du courant et de la puissance dissipée dans le nanofil, en fonction de la tension appliquée à ses bornes (respectivement en Figure III-14-b et Figure III-14-c). La Figure III-14-b laisse clairement apparaître deux régimes. Dans le premier, les rampes de tension atteignent une valeur maximum relativement constante. L'entrée dans le second est marquée par une augmentation progressive des rampes de tension. Dans une première partie de ce régime, la puissance dissipée au sein de la jonction atteint une valeur limitée constante. Ce dispositif se comporte de façon similaire à ce qui a été observé pour les autres échantillons<sup>4</sup> polycristallins électromigrés au cours de la thèse. Pour aller plus loin dans la compréhension de ces deux régimes, nous avons étudié en détail le comportement de la résistance du nanofil au cours des rampes de tensions, pour trois degrés d'avancement de la procédure (flèches rouges).

<sup>4</sup> Hormis ceux présentant une augmentation de résistance importante et incontrôlée lorsque  $R_s > R_j$ .

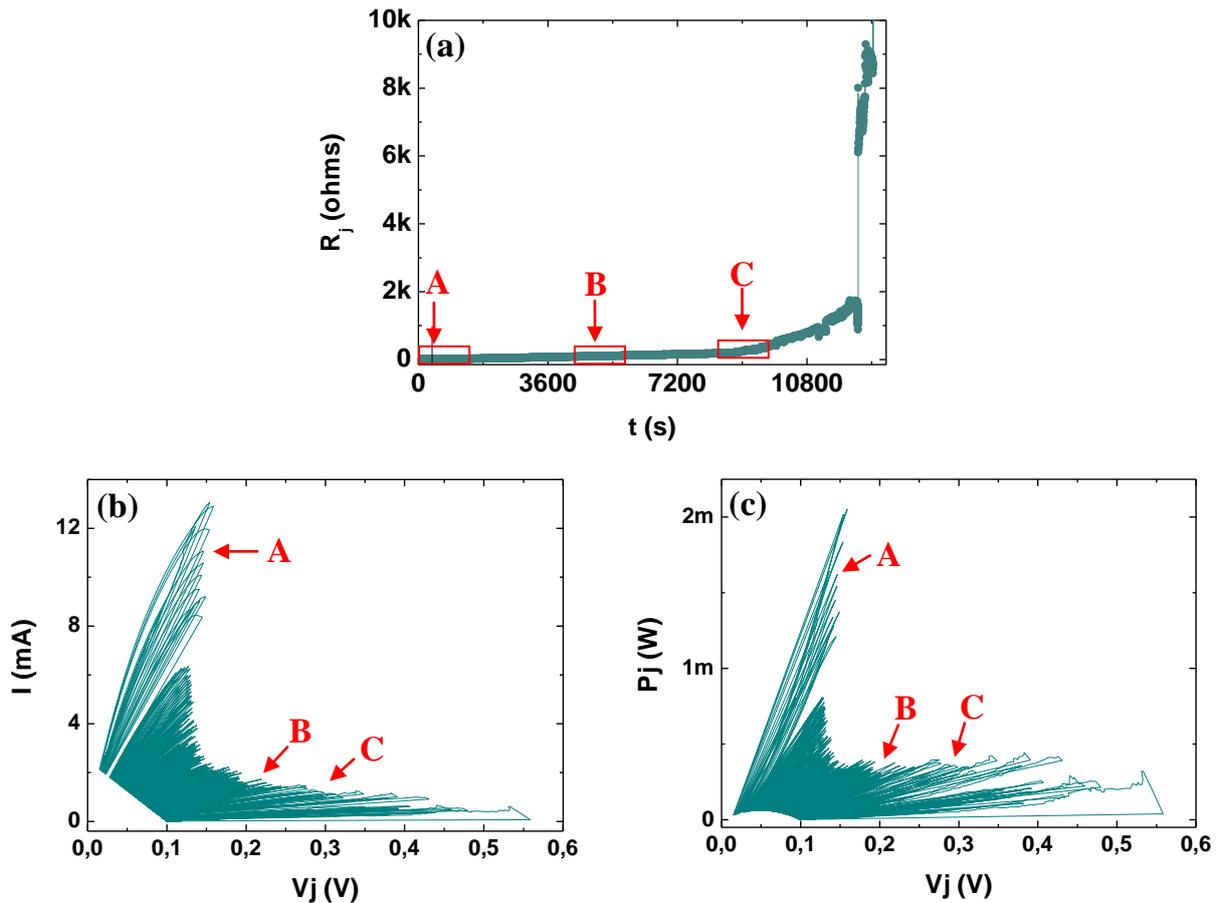


Figure III-14 : Evolution des propriétés électriques d'un nanofil polycristallin (échantillon GAP-090331-76f), au cours d'une procédure d'électromigration "contre-réaction". (a) Evolution de la résistance du nanofil en fonction du temps. (b) Evolution du courant et (c) de la puissance dissipée au sein du nanofil, en fonction de la tension appliquée à ses bornes.

### III.3.2.1. Premier régime : électromigration à tension constante

La Figure III-15-a montre l'évolution de la résistance de la jonction, dans le stade initial de la procédure d'électromigration (premières 800 s). La courbe rouge correspond aux résistances maximales atteintes par le dispositif au cours de chaque rampe de tension. Cette courbe évolue linéairement puisque la résistance maximale atteinte au cours d'une rampe est limitée par le programme et augmentée de la même valeur à chaque nouvelle rampe. La courbe verte correspond à la résistance de la jonction, mesurée à 100 mV après thermalisation. Dans le stade initial, nous retrouvons une évolution de résistance similaire à celle décrite dans le paragraphe III.3.1.1 en page 88. Après une faible diminution (0,7 ohm), la résistance de la jonction augmente de façon régulière et progressive. L'augmentation de résistance commence consécutivement à la 5<sup>ème</sup> rampe de tension, correspondant à la rampe la plus élevée. L'étude par imagerie AFM en temps réel a montré que cette augmentation de résistance est corrélée à l'apparition des premiers trous dans le nanofil. Cette observation ayant été corroborée pour les cinq échantillons étudiés par AFM, nous pouvons la généraliser et considérer que la rampe de tension la plus élevée initie l'électromigration. Pour cet

échantillon, la tension maximum appliquée au cours de cette rampe est de 0,57 V. A ce point, le nanofil endure une densité de courant de l'ordre de  $4 \cdot 10^8$  A/cm<sup>2</sup>. Les nanofils appartenant au même échantillon (de dimensions attendues identiques) présentent des valeurs de tension critiques comprises entre 0,55 V et 0,68 V. Sur la *Figure III-15-c*, nous avons représenté les courants et tensions critiques obtenus pour des nanofils de largeurs sensiblement différentes (50 nm, 80 nm et 160 nm). Nous remarquons que la dispersion en tension est indépendante de la largeur du nanofil. Les valeurs de tensions critiques varient dans la plage de 0,45 V à 0,74 V (*Figure III-15-c, inset*). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues avec la méthode "rampe unique" (§ III.1.2.1, p. 81). D'autre part, *Figure III-15-d* montre que la densité de courant critique augmente lorsque la largeur du nanofil diminue. Bien que cette courbe ait été obtenue avec un nombre d'échantillons limité, cette tendance est bien réelle, même en tenant compte de l'erreur.

L'évolution de la résistance du nanofil en fonction de la tension appliquée lors de cette première phase est présentée en *Figure III-15-b*. On observe que la résistance de la jonction augmente plus rapidement en fin de rampe, dès lors que l'électromigration a démarrée.

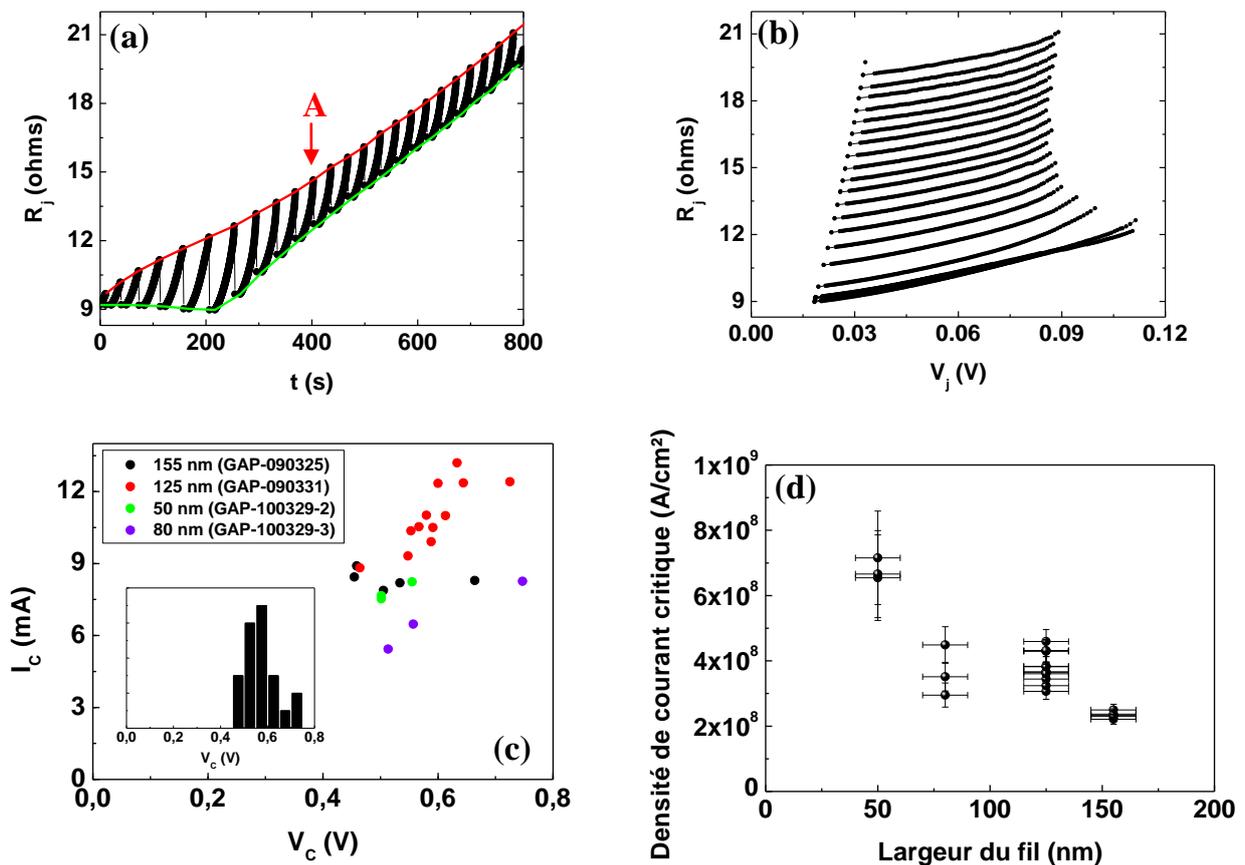


Figure III-15 : (a) Evolution de la résistance du en fonction du temps et (b) de la tension appliquée à ses bornes, au cours des 800 premières seconde de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-090331-76f. (c) Courants et tensions critiques obtenues pour des nanofils de 50 nm, 80 nm, 125 nm et 155 nm. Inset : Histogramme des tensions critiques. (d) Evolution de la densité de courant critique en fonction de la largeur du nanofil.

La méthode d'électromigration "contre-réaction" permet de contourner l'effet néfaste de la résistance série sur la morphologie finale du nanogap (chapitre I, § I.3.2.2, p. 16). Malgré cela, il arrive parfois que la jonction casse de façon incontrôlée lorsque sa résistance est faible devant la résistance série. Une augmentation abrupte de la résistance de la jonction au cours d'une rampe lorsque  $R_j < R_s$  peut mener à l'emballement du processus d'électromigration, de façon similaire à une procédure "rampe-unique" (chapitre I, § I.3.2.1, p. 15). En conséquence, amener la résistance de la jonction à une valeur supérieure à celle de la résistance en série demeure un point crucial avec la procédure d'électromigration "contre-réaction". Une fois cette condition atteinte, l'effet de la résistance série devient négligeable.

### III.3.2.2. Second régime : électromigration à puissance dissipée maximum constante

La résistance du nanofil poursuit son augmentation de façon régulière et progressive jusqu'à environ  $25 \Omega$ . A partir de ce moment, la résistance continue d'augmenter progressivement mais de façon irrégulière, comme l'illustre la *Figure III-16-a* (courbe verte). Sur cette courbe, nous constatons que la résistance augmente par sauts de faible amplitude ( $>1\%$  entre les résistances à 100 mV avant la rampe de tension montante et après thermalisation) à la suite de certaines rampes. A partir de la *Figure III-16-b*, on remarque que l'évolution de la résistance est bruitée et présente des singularités au cours de certaines rampes de tension (rampes colorées). Ces singularités sont marquées par une inversion de pente au cours de la caractéristique  $R_j(V_j)$  puis une augmentation rapide de la résistance en fin de rampe. Ce comportement est parfois corrélé avec un petit saut de résistance. Cette évolution se poursuit jusqu'à environ  $175 \Omega$ .

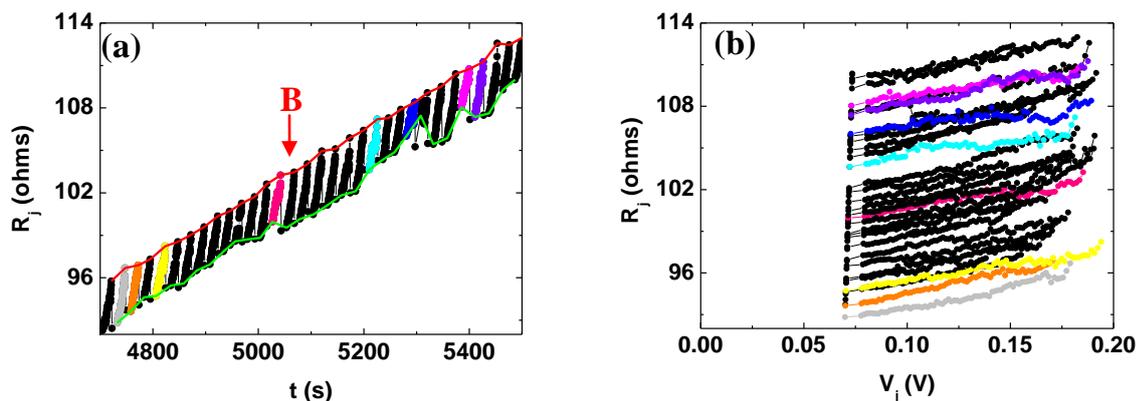


Figure III-16 : (a) Evolution de la résistance du nanofil en fonction du temps et (b) de la tension appliquée à ses bornes, entre 4790 secondes et 5500 secondes de la procédure d'électromigration.

A partir de ce point, l'évolution de résistance présente des sauts d'amplitude supérieurs à 1% (Figure III-17-a). Ces sauts sont précédés d'une forte diminution de résistance du nanofil au cours de la rampe de tension (environ 5% pour les rampes colorées en vert et orange), sur une période de l'ordre de 10 secondes (Figure III-17-b). Dans ces cas là, les rampes de tension appliquées au nanofil sont plus importantes car la condition d'arrêt sur la résistance est seulement atteinte au moment du saut. Ce comportement singulier de résistance intervient dans le régime où la puissance dissipée au sein du nanofil atteint une valeur maximum constante, pour les rampes de tension les plus élevées. Cela n'est donc pas du au programme mais au nanofil qui électromigre à puissance dissipée constante.

Les rampes de tension appliquées au nanofil à la suite de ces sauts de résistance sont limitées par le programme. De fait, lorsque que l'amplitude du saut est comprise entre 1% et 5%, la valeur de résistance ciblée pour les rampes suivante est déjà atteinte. Aucune tension n'est alors appliquée au nanofil jusqu'à ce que la valeur de résistance ciblée dépasse la résistance de la jonction. En cas de sauts d'amplitude supérieure à 5%, la boucle qui incrémente la valeur de résistance maximum est arrêtée et réinitialisée avec une nouvelle valeur de  $R_{ref}$  (§ III.1.2.2, p. 81).

Ce régime se termine par un saut de résistance important, menant dans le régime quasi-balistique. Dans ce régime, le bruit sur la mesure de résistance est supérieur aux seuils fixés par le programme. En conséquence, la tension appliquée aux bornes du nanofil reste constante et de l'ordre de 100 mV. L'électromigration est alors réalisée à tension constante.

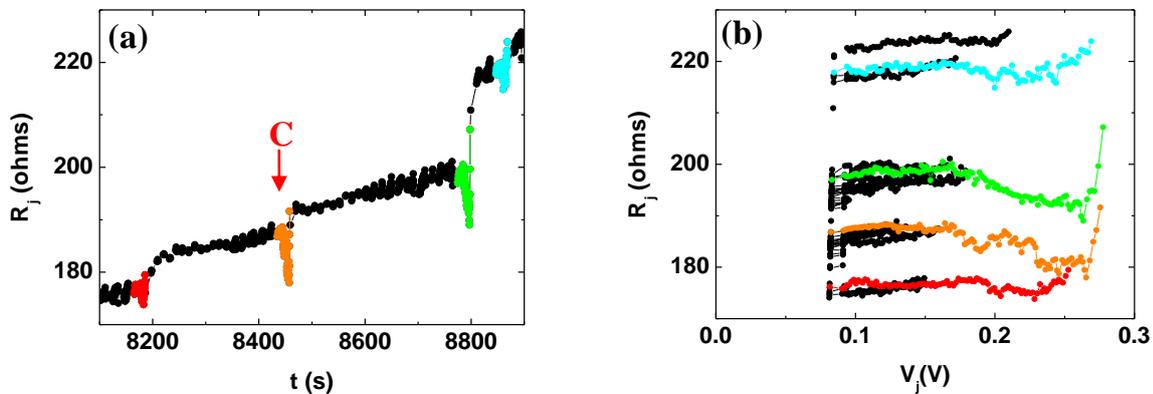


Figure III-17 : (a) Evolution de la résistance du en fonction du temps et (b) de la tension appliquée à ses bornes, entre 8100 secondes et 8900 secondes de la procédure d'électromigration.

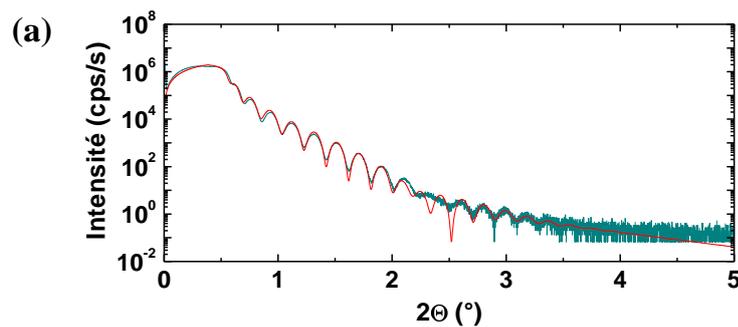
### III.3.3. Rôle des joints de grains dans le processus d'électromigration

De récentes études<sup>[HEE07],[STR08]</sup> réalisées en microscopie électronique en transmission ont mis en évidence le rôle prépondérant des joints de grains dans le processus d'électromigration. Dans le cadre de notre étude par microscopie à force atomique en temps réel, nous nous sommes interrogés sur le rôle que jouent les joints de grains lors de l'électromigration dans nos systèmes. Pour valider cette analyse, il est essentiel de s'assurer que les structures visibles sur les images AFM correspondent bien aux gains constituant la couche d'or. A cet effet, nous avons réalisé une étude de la structure cristalline de la couche d'or par diffraction de rayons X.

#### III.3.3.1. Etude de la couche d'or en diffraction de rayon X

La structure cristallographique de la couche d'or a été étudiée par diffraction de rayon X. Pour cette étude, nous avons utilisé une couche Ti/Au non structurée, obtenue dans des conditions de dépôts identiques à celles de la fabrication des nanofils. Nous avons réalisé des mesures de diffraction en incidence rasante et aux grands angles en configuration  $\theta$ - $2\theta$ <sup>[DAI99]</sup> ainsi que des figures de pôles<sup>[CHA94],[GAU11]</sup> afin de déterminer l'orientation cristalline de la couche d'or dans le plan.

La *Figure III-18-a* présente le spectre de diffraction de rayons X obtenu en incidence rasante (franges de Kiessig). Un ajustement de cette courbe expérimentale a été réalisé via un logiciel commercial nommé X'PERT REFLECTIVITY de PANalytical. Ce programme permet de jouer sur l'épaisseur des couches, la densité des matériaux et la rugosité.



(b)

	densité massif	densité simulée	épaisseur simulée (nm)	rugosité simulée (nm)
Ti	4,5	3,9	3,0	0,7
Au	19,3	18,2	20,2	0,67

Figure III-18 : Etude de la couche Ti/Au polycristalline par diffraction de rayons X (a) Spectre de diffraction de rayons X en incidence rasante (courbe verte) et son ajustement (courbe rouge). (b) Résultats de l'ajustement du spectre en incidence rasante.

L'ajustement réalisé (courbe rouge de la *Figure III-18-a*) est en accord avec le spectre expérimental, excepté entre  $2^\circ$  et  $2,5^\circ$ . Les paramètres de cet ajustement sont donnés dans le tableau de la *Figure III-18-b*. Pour les deux couches, il apparaît que les épaisseurs déposées dans le bâti d'évaporation sont très proches des valeurs nominales (3 nm pour le titane, 20 nm pour l'or). La rugosité de la couche est de 0,7 nm. En revanche, les densités obtenues sont légèrement inférieures à celles des matériaux massifs. Ces résultats peuvent être dus à la présence d'oxyde de titane, ce qui n'est pas pris en compte dans cet ajustement. En effet, on ne peut exclure une oxydation du titane au cours du dépôt, due à un vide de qualité de moyenne ( $1.10^{-5}$  mbar) et à la forte affinité du titane pour l'oxygène (effet de pompage).

Afin de connaître l'orientation cristallographique de la couche d'or, nous avons réalisé des mesures de diffraction de rayon X aux grands angles, en configuration  $\theta$ - $2\theta$ . Le spectre obtenu présente sept pics de Bragg (*Figure III-19-a*). Le pic à  $2\theta = 69,2^\circ$  correspond à la diffraction sur le plan (400) du substrat de silicium et les pics fins à  $2\theta = 33^\circ$  et  $2\theta = 116,7^\circ$  sont des pics parasites du silicium. Les deux pics présents à  $2\theta = 38,2^\circ$  et  $2\theta = 81,7^\circ$  correspondent respectivement aux réflexions sur les plans (111) et (222) de l'or. Le pic à  $2\theta = 77,5^\circ$  peut provenir de la diffraction sur le plan (311) de l'or. Ces résultats nous indiquent que la couche d'or est texturée (111). L'autre information importante qui peut être déduite de ce spectre est la taille moyenne des grains constituant la couche d'or. Ces valeurs sont déterminées par la méthode de Scherrer<sup>[VER05]</sup>, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics (111) et (222). Les tailles moyennes obtenues sont respectivement de 18 nm et 16 nm.

La *Figure III-19-b* représente la mesure de l'intensité diffractée dans la direction (111) en fonction de l'angle  $\omega$  entre cet axe et la direction du faisceau. Cette courbe est couramment appelée "rocking curve". Sa largeur à mi-hauteur traduit la distribution d'orientation de la couche d'or, communément appelée mosaïcité. Dans notre cas, la couche présente une mosaïcité de  $5,73^\circ$ . Cette valeur plutôt élevée atteste de la polycristallinité de la couche d'or.

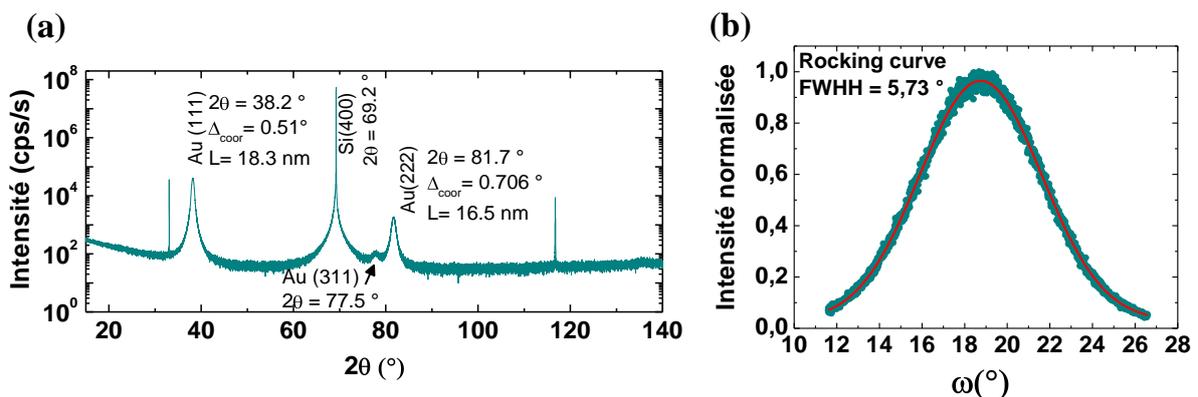


Figure III-19 : Etude de la couche Ti/Au polycristalline par diffraction de rayons X. (a) Spectre de diffraction de rayon X aux grands angles (b) Rocking curve mesurée autour de la direction (111).

Les études de diffraction de rayons X aux petits et grands angles ont été complétées par des mesures de figures de pôles dans les directions (111) et (220) (Figure III-20). Ce type de mesures donne accès à la répartition des orientations cristallographiques du matériau étudié<sup>[CHA94],[GAU11]</sup>. Une figure de pôle représente l'intensité diffractée d'une famille de plans (hkl) (c'est-à-dire à  $2\theta$  donné) dans toutes les directions de l'échantillon. Lors de l'acquisition d'une figure de pôle, le système est maintenu en condition de diffraction sur la famille de plans (hkl) tandis que l'échantillon est soumis à deux rotations (Figure III-20-a et Figure III-20-c). L'échantillon subit une rotation dite "polaire" d'un angle Chi ( $\text{Chi} \in [0,90^\circ]$ ) et une rotation azimutale d'un angle Phi ( $\text{Phi} \in [0,360^\circ]$ ).

La mesure de figure de pôle de la Figure III-20-b est obtenue pour la direction (111). L'apparition d'un pic central confirme que la couche d'or est bien texturée dans la direction (111). La largeur à mi-hauteur de ce pic d'intensité est de  $6,55^\circ$  et est en accord avec celle mesurée en *rocking curve*. Sur cette même figure, apparaît un anneau dont le maximum d'intensité se trouve à  $\text{Chi} = 70^\circ$  et dont la présence est due à la diffraction sur une famille de plan équivalente à la famille (111). La mesure de figure de pôle dans la direction (220) est présentée en Figure III-20-d. La présence d'un anneau dont le maximum d'intensité se trouve à  $\text{Chi} = 34,6^\circ$  montre que les grains d'or sont complètement désorientés dans le plan.

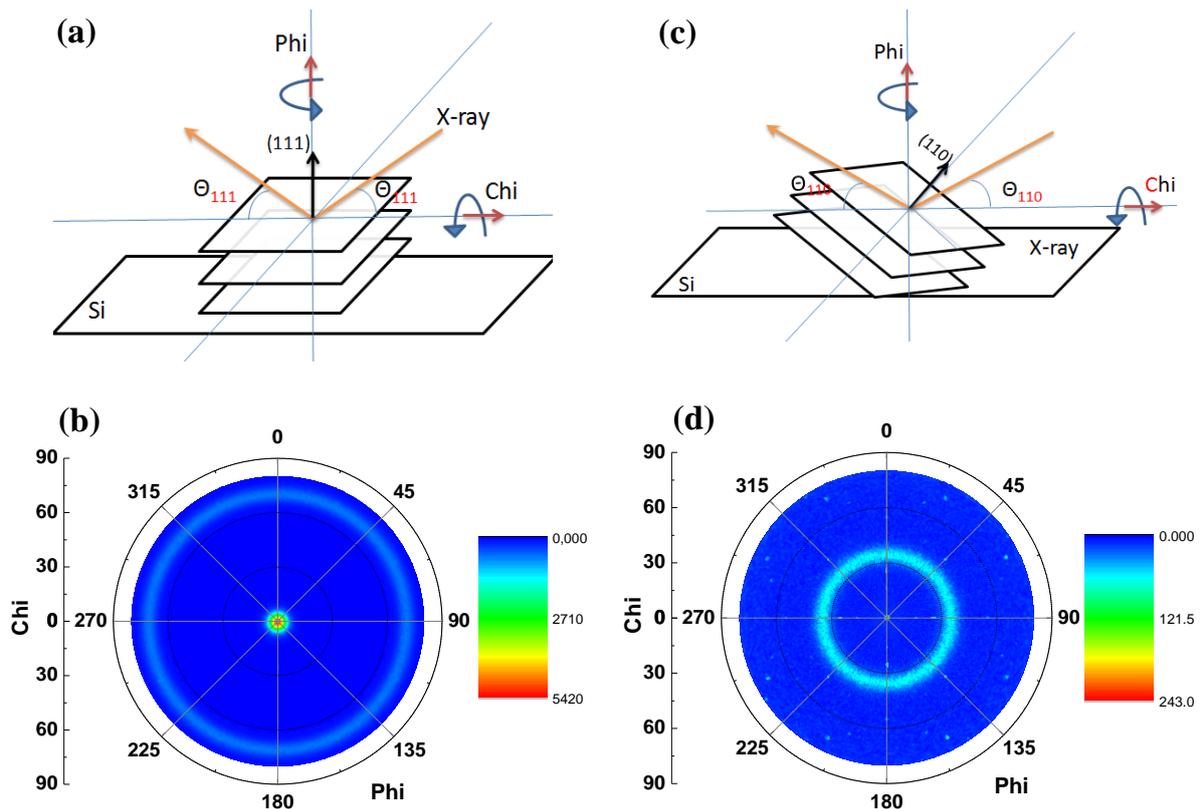


Figure III-20 : Schéma de principe de la mesure d'une figure de pôle selon la direction (a) (111) et (c) (220). Figures de pôles obtenues pour une couche de Ti/Au polycristalline dans la direction (c) (111) et (d) (220).

### III.3.3.2. Etude du rôle des joints de grain à partir des images AFM

L'étude par diffraction de rayon X de la couche Ti/Au, dont sont constitués les nanofils, a permis de déterminer sa structure cristallographique. Cette étude montre que la couche d'or présente bien une structure polycristalline avec une texture (111). Les spectres de diffraction aux petits et grands angles nous ont permis de remonter à deux paramètres importants pour l'étude du rôle des joints de grains dans l'électromigration : la rugosité (0,7 nm) et la taille moyenne de grains (17 nm). Pour valider notre étude sur le rôle des joints de grains dans le processus d'électromigration à partir des caractérisation AFM en temps réel, il est essentiel de confirmer que les structures observées sur les images AFM avant électromigration (*Figure III-21-a*) correspondent aux grains de la couche d'or. Pour cela, nous avons déterminé la rugosité et la taille moyenne de grains de la couche d'or à partir des images AFM.

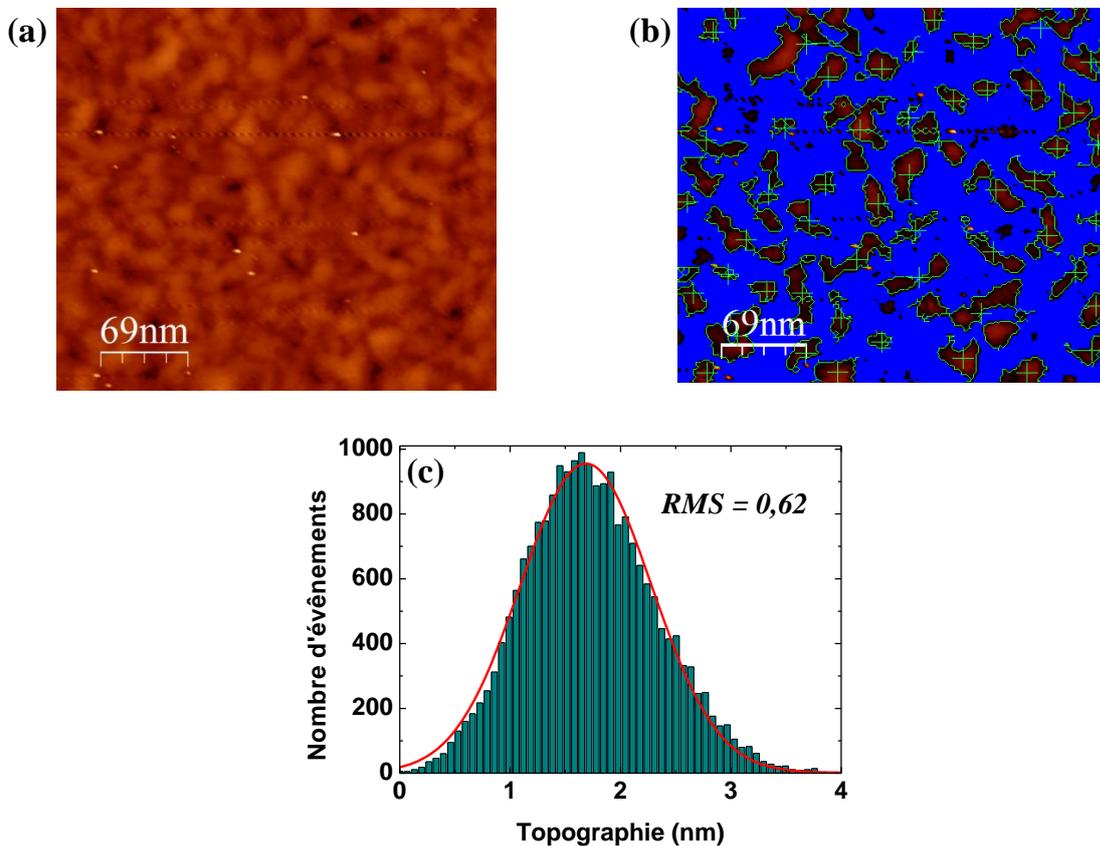


Figure III-21 : (a) Image AFM de la couche d'or polycristalline avant électromigration. (b) Résultat du flooding accompli par le logiciel WSXM sur l'image en (a), pour la détermination de la taille moyenne de grains. (c) Distribution d'amplitude de l'image (a) par le logiciel WSXM. La rugosité extraite de cette distribution est de 0,62.

La *Figure III-21-a* est une image AFM de la couche d'or, prise au centre d'une ligne d'arrivé du courant de 1  $\mu\text{m}$  de largeur. La rugosité et la taille moyenne de grains ont pu être déterminées à l'aide des fonctionnalités du logiciel WSXM 4.0<sup>[HOR07]</sup>. La taille moyenne de grains est déterminée à partir de l'image en *Figure III-21-a*, au moyen de la fonctionnalité *flooding*. Comme son nom l'indique, cette méthode consiste à ne conserver que les points de l'image situés en-dessous ou au-dessus d'un certain seuil fixé par l'utilisateur. Dans notre cas, ce seuil correspond à la hauteur moyenne des grains, déterminée à partir du tracé d'un profil dans l'image de la *Figure III-21-a*. L'image résultante (*Figure III-21-b*) ressemble à une vue aérienne d'un ensemble d'îlots. Une fois le *flooding* effectué, WSXM calcule directement le volume "inondé", la surface et le périmètre des îlots ainsi que la distance entre centres. En considérant des grains de section ronde, le rapport aire sur périmètre calculé par WSXM permet aisément la détermination du diamètre moyen des grains. Les tailles moyennes de grains déterminées avec cette méthode pour plusieurs motifs (au niveau des lignes d'amenée du courant) sont comprises entre 13 nm et 15 nm. La rugosité est extraite directement en utilisant la fonction *Roughness analysis* du logiciel WSXM. Le principe de cette fonction consiste à calculer la distribution en amplitude de l'image (*Figure III-21-c*). En considérant que l'amplitude suit une loi gaussienne, la rugosité est définie comme la valeur RMS de la distribution. Les valeurs de rugosité obtenues s'échelonnent de 0,6 à 0,67.

Les valeurs de rugosité et de taille moyenne de grain obtenue à partir des images AFM sont donc en accord avec celles obtenues à partir des études en diffraction de rayon X. Ce résultat confirme que les structures observées sur les images AFM avant l'électromigration sont bien les grains constituant la couche d'or.

La dynamique de formation du nanogap a été schématisée à partir des images acquises durant le stade initial de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3/55c (*Figure III-22*). La *Figure III-22-a* présente la structure granulaire de la couche d'or avant la procédure d'électromigration. Les images AFM montrent que l'électromigration commence par former des trous le long des joints de grains situés en bordure du nanofil, dans la région de la constriction, à la cathode. Cette étape est schématisée sous forme de lignes rouges sur la *Figure III-22-b*. Puis, les petits grains situés dans ces zones (petits grains grisés sur la *Figure III-22-b*) commencent à migrer progressivement, faisant apparaître une nouvelle distribution de grains (*Figure III-22-c* et *Figure III-22-d*). Ce mécanisme se poursuit dans cette zone, jusqu'à ce que quelques ponts (deux dans ce cas) de la largeur typique d'un grain subsistent. L'électromigration se produit donc préférentiellement au niveau des joints de grains. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'il est bien connu que les joints de grains, de par l'augmentation locale de mobilité atomique, ont une influence majeure dans le processus d'électromigration<sup>[TRO06]</sup>. Avec cette étude, nous confirmons ce qui a déjà été observé en Microscopie Electronique à Transmission<sup>[HEE07],[STR08]</sup>. Il apparaît que la forme finale exacte du nanogap et de ses configurations intermédiaires n'est pas simple et est directement liée à la microstructure initiale du nanofil. Ce résultat peut expliquer en partie les différences morphologiques observées entre les échantillons des différents groupes.

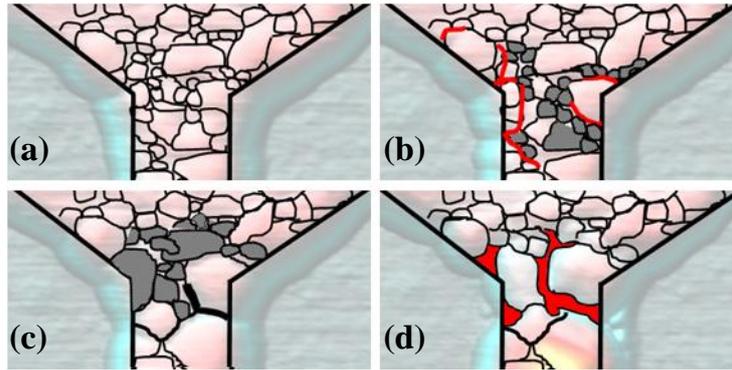


Figure III-22 : Représentation schématique du mécanisme de formation des trous au cours de l'électromigration. (a) structure granulaire de la couche d'or avant électromigration. (b) des trous commencent à se former le long des joints de grains, au niveau de la constriction à la cathode (lignes rouges). (c) les plus petits grains migrent, laissant apparaître la structure sous-jacente constituée de grains plus importants ainsi que des joints de grains qui leur sont associés. (d) ce mécanisme se perpétue jusqu'à ce que seul un grain persiste. Les grains grisés sont les grains qui disparaissent à l'image suivante. Les structures rouges représentent les trous formés sur cette image.

### III.3.4. Morphologie finale des nanogaps

#### III.3.4.1. Mécanisme de re-dépôt

A partir des études réalisées en imagerie AFM en temps réel, nous avons pu constater que, sous l'effet de l'électromigration, la matière se déplace donnant lieu à la formation de trous généralement du côté de la cathode (électrode négative). La formation de trous est systématiquement accompagnée d'un re-dépôt de matière tout au long du nanofil, en direction de l'anode (électrode positive). Ce phénomène est illustré par la Figure III-23 qui présente l'évolution d'une section de nanofil, obtenue à partir des six images AFM de la Figure III-9-[c-h]. L'évolution de ces profils montre que la matière se re-dépote de façon non uniforme dans le temps et l'espace. Pour cet échantillon, nous remarquons que la matière se dépose tout d'abord à 60 nm de la région où le nanogap commence à se former (227 s et 311 s). Puis, au fur et à mesure de l'électromigration, la matière se re-dépote de plus en plus près de la région du nanogap (à partir de 395 s) en formant un important monticule de matière. La croissance de ce monticule est similaire au mécanisme d'Ostwald-Ripening (disparition des petits grains en faveur de plus importants) et

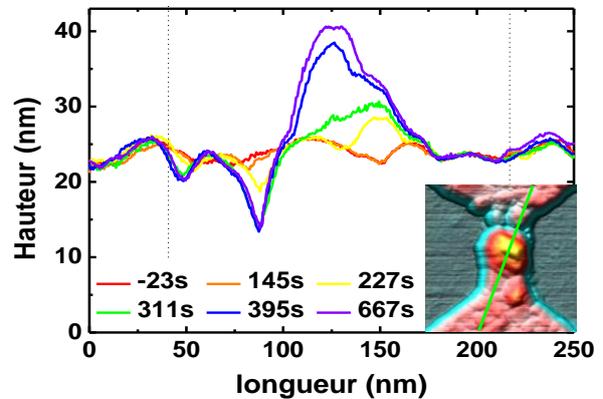


Figure III-23 : Evolution d'une section de nanofil à différents stades de l'électromigration, obtenue à partir des images AFM de la Figure III-9-[c-h]. Les lignes droites pointillées représentent les limites physiques du nanofil. La position de la section dans le nanofil est représentée par la ligne verte sur la figure en inset.

laisse apparaître de larges facettes. Finalement, nous pouvons constater que l'électromigration reste localisée à la seule région du nanofil.

### III.3.4.2. Localisation du nanogap dans le nanofil

La caractérisation structurale des nanofils après électromigration révèle généralement la présence d'un nanogap du côté de la cathode et d'un amoncellement de matière au niveau de l'électrode positive (*Figure III-24-(a,b)*). De plus, comme évoqué dans le paragraphe III.3.3.2 en page 102, nous observons que les nanogaps se forment au niveau de la constriction. Comme nous l'avons décrit dans la chapitre I, sous l'effet de l'électromigration, les ions d'or se déplacent dans le sens du vent d'électrons donnant lieu à la formation de trou du côté de la cathode et d'accumulation de matière du côté de l'anode. La tendance des nanogaps à se former au niveau de la constriction provient du fait que le gradient de température est maximum à la jonction entre le nanofil et le contact<sup>[DUR99]</sup>. Dans le cadre de l'électromigration de nanofils d'or, on s'attend donc à obtenir des nanogaps localisés au niveau de la constriction et du côté de la cathode. Néanmoins, il arrive parfois que les nanogaps ne se forment pas à la cathode mais à l'anode (*Figure III-24-c*) ou au centre du nanofil (*Figure III-24-d*). Une statistique établie sur un total de 38 nanofils (*Figure III-24-e*) montre que de tels nanogaps sont produits dans 16 % des cas. Ce phénomène a été observé par Hadeed et collaborateurs<sup>[HAD07]</sup>, dans le cas de nanofils ayant une géométrie "long wire"<sup>5</sup>.

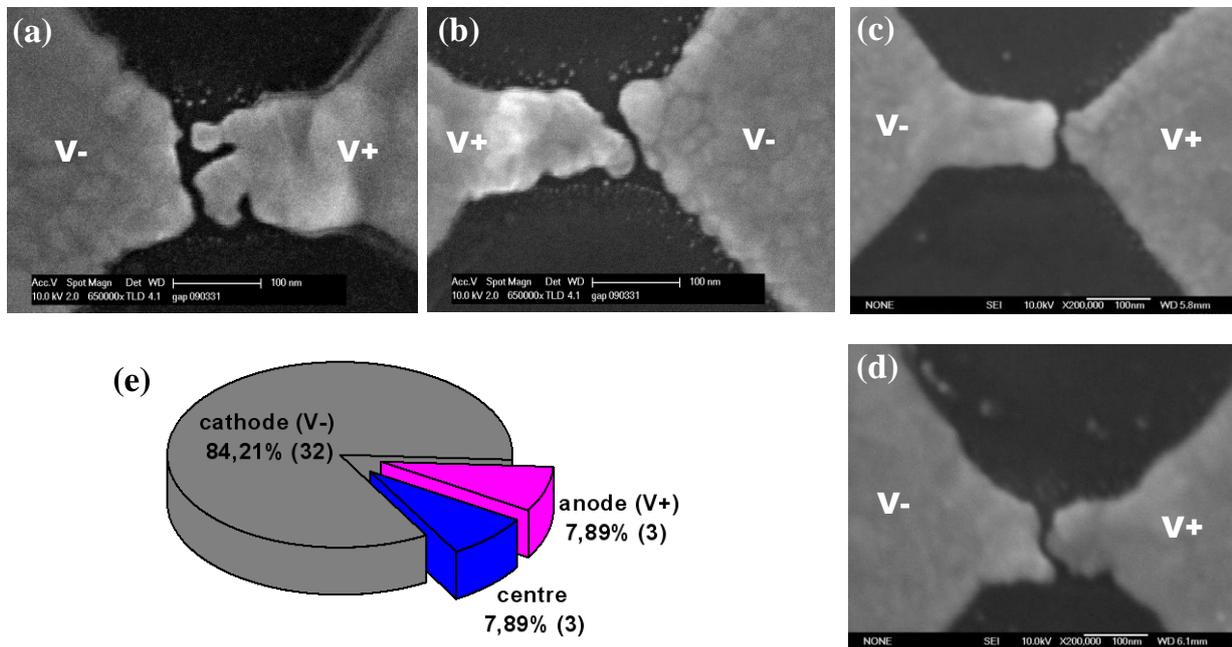


Figure III-24 : Localisation du nanogap dans le nanofil. Les images ont été prises en microscopie électronique à balayage, après électromigration de nanofils d'or. Les nanogaps sont situées (a) et (b) du côté de la cathode, (c) du côté de l'anode et (d) au milieu du nanofil. (e) Statistique des différentes localisations observées, effectuée sur un total de 38 nanofils.

<sup>5</sup> Se référer au chapitre I, § I.2, p. 9.

### **III.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous présentons une étude de la formation de nanogaps par électromigration de nanofils d'or polycristallins par deux méthodes : "rampe unique" et "contre-réaction". Les premiers résultats obtenus avec la méthode "rampe unique" se sont avérés peu encourageants, c'est pourquoi nous avons choisi de focaliser notre étude sur l'approche "contre-réaction". Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de formation des nanogaps par cette méthode, nous avons réalisé une étude par microscopie à force atomique en temps réel. Cette étude nous a permis de corrélérer les mesures de transport électrique aux évolutions morphologiques du nanofil. Ainsi, nous avons pu constater que l'électromigration est initiée par la rampe de tension la plus élevée. A cet instant, le nanofil subit une densité de courant importante, de l'ordre de  $10^8$  A/cm<sup>2</sup>. Cette densité de courant critique diminue lorsque la largeur du nanofil augmente. Immédiatement après le début de l'électromigration, le nanofil subit des modifications morphologiques majeures. Etonnamment, la variation de sa résistance lors de tels changements est relativement faible. Ce résultat montre qu'à ce stade, ce paramètre n'est pas un bon indicateur de l'évolution structurale du nanofil. Une fois l'électromigration initiée, nous observons trois régimes distincts. Dans le premier, elle se déroule à tension relativement constante. L'augmentation de résistance du nanofil y est régulière et progressive. Dans le deuxième régime, son évolution se fait par sauts. Ces sauts, précédés d'une diminution de résistance au cours de la rampe de tension, se produisent à puissance dissipée constante. Ce régime se termine par un saut de résistance important, menant dans le régime quasi-balistique, où l'électromigration se fait à tension constante.

L'étude AFM nous a également permis d'analyser le rôle des microstructures dans la formation des nanogaps. Nous avons constaté que l'électromigration se produit préférentiellement le long des joints de grains. Ce résultat confirme ce qui a déjà été observé lors d'une étude similaire, réalisée en microscopie électronique à transmission<sup>[STR08]</sup>. Ainsi, la morphologie finale du nanogap et de ses configurations intermédiaires ne sont pas si simples et sont directement liées à la microstructure initiale du nanofil.

## Chapitre IV.

# Electromigration de nanofils d'or monocristallins par la technique "contre-réaction"

IV.1.	CROISSANCE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE LA COUCHE D'OR MONOCRISTALLINE .....	108
IV.1.1.	<i>Croissance par épitaxie par jets moléculaires</i> .....	108
IV.1.2.	<i>Etude la structure cristalline par diffraction de rayon X</i> .....	110
IV.2.	ELECTROMIGRATION DE NANO-FIL EPITAXIES Fe/AU PAR LA METHODE "CONTRE-REACTION" .....	113
IV.2.1.	<i>Etude par microscopie à force atomique Fe/Au</i> .....	113
IV.2.1.1.	Etude du stade initial de la procédure d'électromigration .....	113
IV.2.1.1.	Evolution de la résistance et de la morphologie du nanofil au-delà du stade initial .....	115
IV.3.	ELECTROMIGRATION DANS LES NANOFILS EPITAXIES Cr/AU PAR LA METHODE "CONTRE-REACTION.".....	117
IV.3.1.1.	Electromigration non contrôlée .....	117
IV.3.1.2.	Electromigration contrôlée .....	118
IV.4.	ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES SYSTEMES POLYCRISTALLINS ET MONOCRISTALLINS .....	122
IV.5.	CONCLUSION .....	123

Dans le chapitre III, nous avons présenté une étude de la dynamique de formation des nanogaps par Microscopie à Force Atomique (AFM). Cette étude a confirmé que l'électromigration dans les nanofils d'or polycristallins se produit préférentiellement le long des joints de grains. Il apparaît également que la forme finale du nanogap et de ses configurations intermédiaires sont directement liées à la microstructure initiale du nanofil. Ainsi, un meilleur contrôle de cette dernière est très probablement la clé pour obtenir une meilleure reproductibilité de la morphologie et de la dynamique de formation des nanogaps. L'utilisation de couches monocristallines pourrait apporter cette reproductibilité. A ce jour, aucune étude n'a été menée dans ce sens.

Dans ce quatrième chapitre, nous présentons une étude de l'électromigration dans des nanofils d'or de structure monocristalline, par la méthode "contre-réaction". Deux systèmes ont été étudiés : des nanofils comportant des couches d'accroche de fer et de chrome. La première partie est consacrée à la croissance et à l'analyse structurale par diffraction de rayon X des couches épitaxiées électromigrées. La seconde partie est dédiée à l'étude de l'électromigration dans les nanofils ayant une couche d'accroche de fer. Nous y présentons une étude de la dynamique de formation des nanogaps par AFM en temps réel. Cette étude nous a permis de corréler les mesures de transport électrique aux évolutions structurales du nanofil pendant l'électromigration. Dans la troisième partie, nous étudions le comportement électrique, au cours de l'électromigration, de nanofils comportant une couche d'accroche de chrome. Finalement, nous présentons une étude comparative entre les systèmes épitaxiés et polycristallins.

## IV.1. Croissance et caractérisation structurale de la couche d'or monocristalline

### IV.1.1. Croissance par épitaxie par jets moléculaires

La croissance des couches d'or monocristallines a été réalisée en Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM ou Molecular Beam Epitaxy, MBE en anglais). C'est une technique de dépôt sous ultra vide, permettant de contrôler la croissance épitaxiale de fines couches métalliques, semi-conductrices ou isolantes. On parle d'épitaxie lorsqu'un matériau déposé sur un support monocristallin parvient à trouver un arrangement cristallographique par rapport au réseau de ce support. Le matériau déposé peut alors également croître sous forme de monocristal. L'épitaxie est une relation d'ordre cristallin entre un matériau support et un matériau déposé sur ce support.

L'or cristallise dans une structure cubique faces centrées (ou cfc), de paramètre de maille  $a_{Au} = 0,4078$  nm. Pour obtenir des couches d'or monocristallines, nous avons choisi un substrat de MgO (100), qui est un cristal ionique de structure NaCl (les atomes de magnésium et d'oxygène occupent les sites de deux réseaux cubique faces centrées). Il présente l'avantage de posséder la même structure cristalline que l'or avec un paramètre de maille proche  $a_{MgO} = 0,4211$  nm. La relation d'épitaxie qui lie ces matériaux est alors une simple coïncidence de réseau  $MgO(001)[100] \parallel Au(001)[100]$  avec un faible désaccord paramétrique  $f_{Au/MgO} = (a_{Au} - a_{MgO}) / a_{MgO} = -3,1\%$ . Néanmoins, la croissance directe de l'or sur les oxydes comme le MgO ne permet pas l'obtention de couches épitaxiées de bonne qualité (l'or ne mouille pas sur les oxydes)<sup>[FU07]</sup>. Pour obtenir des couches d'or épitaxiées de bonne qualité et avoir un système comparable aux échantillons polycristallins, une couche d'accroche est ajoutée sur le substrat de MgO. Dans un premier temps, notre choix s'est porté sur le fer dont la croissance est bien connue au laboratoire. Puis, dans une volonté de se rapprocher des systèmes polycristallins étudiés dans la littérature (couches d'accrochage de Ti ou de Cr), nous avons choisis une couche d'accroche de chrome. Comme nous allons le voir, le Fe et le Cr ont des structures cristallographiques similaires et s'épitaxient de la même façon sur le MgO.

La croissance épitaxiale entre le fer et le MgO a été largement étudiée<sup>[FAU04],[BON09]</sup> au laboratoire, pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques épitaxiées Fe/MgO/Fe. Le fer cristallise dans une structure cubique centré (ou cc), de paramètre de maille  $a_{Fe} = 0,2867$  nm. Compte tenu des paramètres cristallins, il s'épitaxie sur le MgO selon la relation  $MgO(001)[100] \parallel Fe(001)[110]$ . Cette relation signifie que l'axe cristallographique [110] du Fe coïncide avec l'axe [100] du MgO. Comme le montre la *Figure IV-1-a*, les mailles de Fe et de MgO sont orientées à 45° l'une par rapport à l'autre et les atomes de fer coïncident avec les atomes d'oxygène. Dans cette configuration, le désaccord paramétrique est faible :

$$f_{Fe/MgO} = (a_{Fe} \sqrt{2} - a_{MgO}) / a_{MgO} = -3,7\%$$

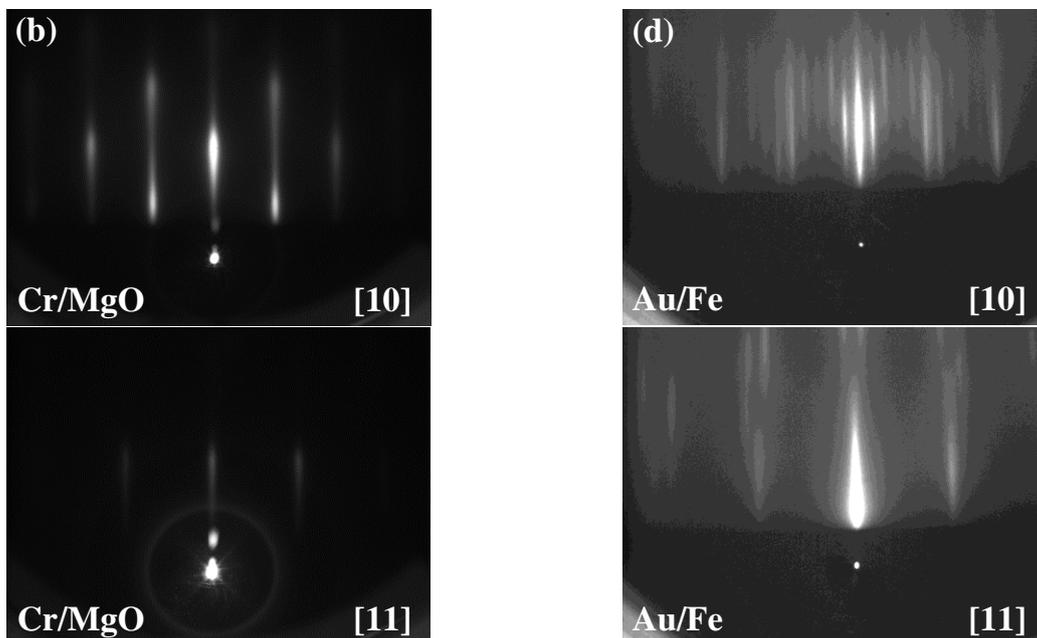
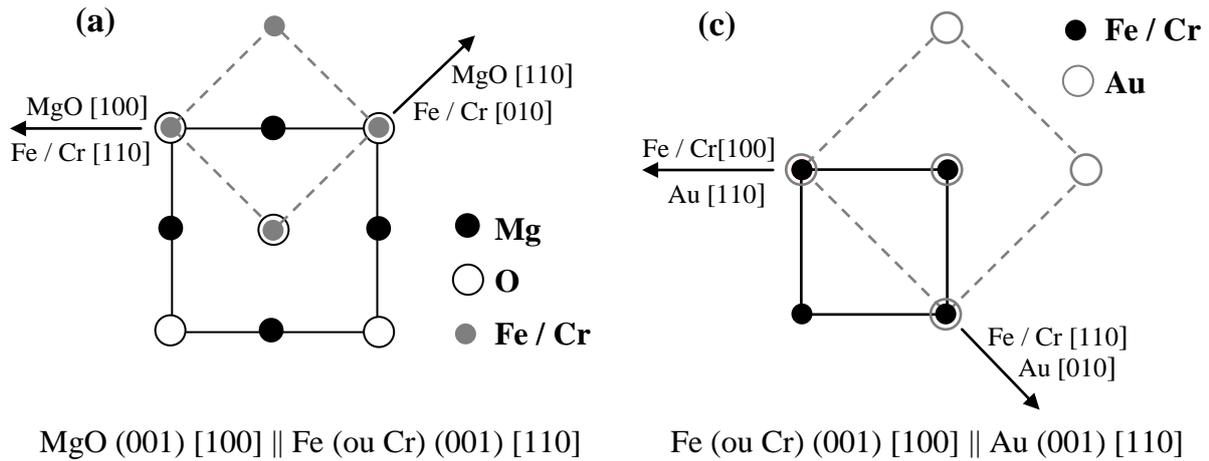


Figure IV-1 : Croissance des couches d'or monocristallines en épitaxie par jets moléculaires. (a) Relation d'épitaxie entre le substrat de MgO (100) et les couches de Fe et de Cr. (b) Clichés RHHED (Reflexion High Energy Electron Diffraction) de la couche de Cr(100), dans les directions [100] et [110]. (c) Relation d'épitaxie entre la couche Fe (100) (ou Cr(100)) et la couche d'Au. (d) Clichés RHEED de la couche d'Au(100) dans les directions [100] et [110]. Le cliché dans la direction [100] montre que l'Au présente une reconstruction de surface (5×1).

Le Cr cristallise également dans une structure cubique centré, avec un paramètre de maille très proche de celui du Fe  $a_{Cr} = 0,2885$  nm. Il adopte la même relation d'épitaxie sur MgO que le Fe, avec un désaccord paramétrique très proche  $f_{Cr/MgO} = -3,1\%$ . Les clichés RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction)<sup>[AND05]</sup> d'une couche de Cr après dépôt dans les directions [100] et [110] sont présentés en Figure IV-1-b. Le rapport des distances entre raies dans les deux directions correspond à celui attendu pour une maille cubique centré ( $\sqrt{2}$ ). Des clichés similaires sont obtenus après dépôt de la couche de Fe.

L'Au de structure cristalline cubique face centré s'épitaixie sur le Fe et le Cr selon la relation Fe (ou Cr) (001) [100] || Au (001) [110]. Comme l'illustre la *Figure IV-1-c*, la maille d'or est alors orientée à 45° par rapport à la maille de Fe (ou de Cr). Le désaccord paramétrique entre l'Au et le Fe est de  $f_{Au/Fe} = (a_{Au} \sqrt{2}/2 - a_{Fe}) / a_{Fe} = 0,6\%$ . Le désaccord entre l'Au et le Cr est de  $f_{Au/Cr} = 0,05\%$ . Les clichés RHEED de la surface d'Au après dépôt dans les directions [100] et [110] sont présentés en *Figure IV-1-c*. Le cliché dans la direction [100] indique que la couche d'Au présente une reconstruction de surface ( $5 \times 1$ )<sup>[FED67]</sup>.

Les épaisseurs déposées sont de 20 nm pour la couche d'or et de 1,7 nm (10 plans) pour la couche d'accroche de fer (ou de chrome). De même que pour les échantillons polycristallins, nous avons ainsi choisi de déposer une couche d'or de 20 nm de façon à pouvoir comparer les deux systèmes.

#### **IV.1.2. Etude la structure cristalline par diffraction de rayon X**

La structure cristalline des couches d'or déposées en épitaixie par jets moléculaires a été analysée par diffraction de rayons X. Pour cette étude, nous avons utilisé une couche Fe/Au non structurée, obtenue dans des conditions de dépôts identiques à celles utilisées pour la fabrication des nanofils. Nous avons réalisé des mesures de diffraction en incidence rasante et aux grands angles en configuration  $\theta$ - $2\theta$ <sup>[DAI99]</sup> ainsi que des figures de pôles<sup>[CHA94],[GAU11]</sup> pour s'assurer de la qualité épitaixiale de la couche d'or.

La *Figure IV-2-a* présente le spectre de diffraction de rayons X obtenu en incidence rasante (franges de Kiessig). Un ajustement de cette courbe expérimentale a été réalisé via un programme commercial nommé X'PERT REFLECTIVITY de PANalytical. Ce programme permet de jouer sur l'épaisseur des couches, la densité des matériaux et la rugosité. Le meilleur ajustement obtenu ainsi que les valeurs qui en sont extraites sont présentées en *Figure IV-2*. On observe que la courbe obtenue n'ajuste pas correctement le profil de réflectivité expérimental. De plus, les valeurs de densité et de rugosité du fer sont plus importantes qu'attendu. Ce résultat d'ajustement peut être expliqué par le fait que la couche de fer ne soit pas coalescée, ce qui est très probable pour cette épaisseur (10 plans de Fe : 1,7 nm). Dans ce cas, la couche de fer n'est pas continue et de l'or se dépose dans les trous à l'interface. Cette hypothèse va dans le sens des paramètres obtenus à savoir une augmentation de la densité par rapport au massif et une forte rugosité. Un meilleur ajustement pourrait certainement être obtenu en considérant une couche supplémentaire constituée de fer et d'or (non interdiffusés). Malheureusement, le programme que nous utilisons ne le permet pas.

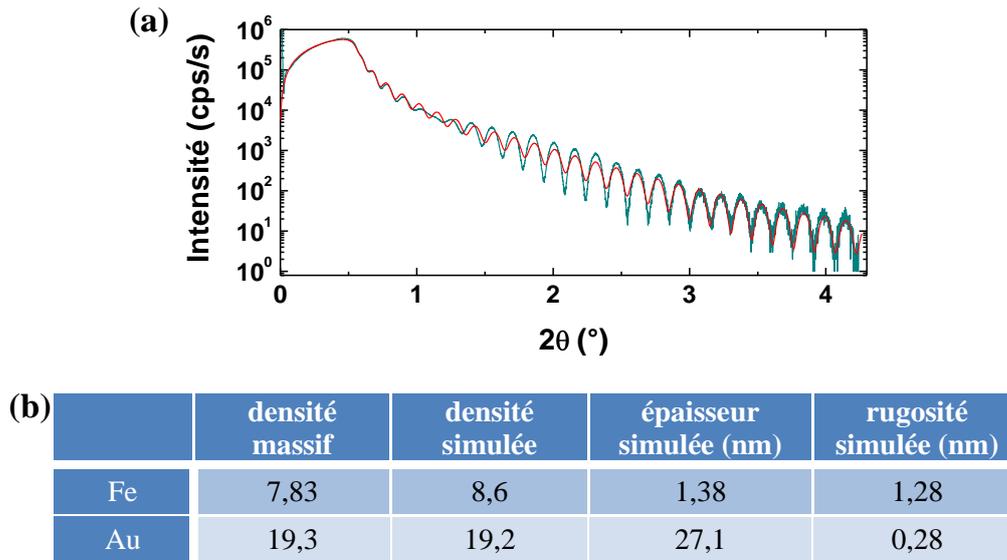


Figure IV-2 : Etude de la couche Fe/Au épitaxiée par diffraction de rayons X. (a) Spectre de diffraction de rayons X en incidence rasante (courbe verte) et son ajustement (courbe rouge). (b) Paramètres de l'ajustement du spectre en incidence rasante.

Afin de connaître l'orientation cristallographique de la couche d'or, nous avons réalisé des mesures de diffraction de rayon X aux grands angles, en configuration  $\theta$ - $2\theta$ . Le spectre obtenu présente cinq pics de Bragg (Figure IV-3-a). Les pics à  $2\theta = 43,1^\circ$  et  $2\theta = 94,3^\circ$  correspondent à la diffraction sur les plans (200) et (400) du substrat de MgO. Le pic à l'angle  $2\theta = 64,5^\circ$  correspond à la diffraction sur le plan (200) de la couche d'accroche de fer. Finalement, les deux autres pics à  $2\theta = 44,4^\circ$  et  $2\theta = 98,1^\circ$  sont attribués à la diffraction sur les plans (200) et (400) de l'or. Ces résultats indiquent que les couches d'or et de fer sont bien texturées (100). La mesure de *rocking curve* dans la direction (200) de l'or (Figure IV-3-b), donne une mosaïcité de  $0,67^\circ$ . Cette faible valeur traduit le fait que les cristallites de la couche d'or ne sont pas désorientées, comme on s'y attend dans le cas de couches épitaxiées.

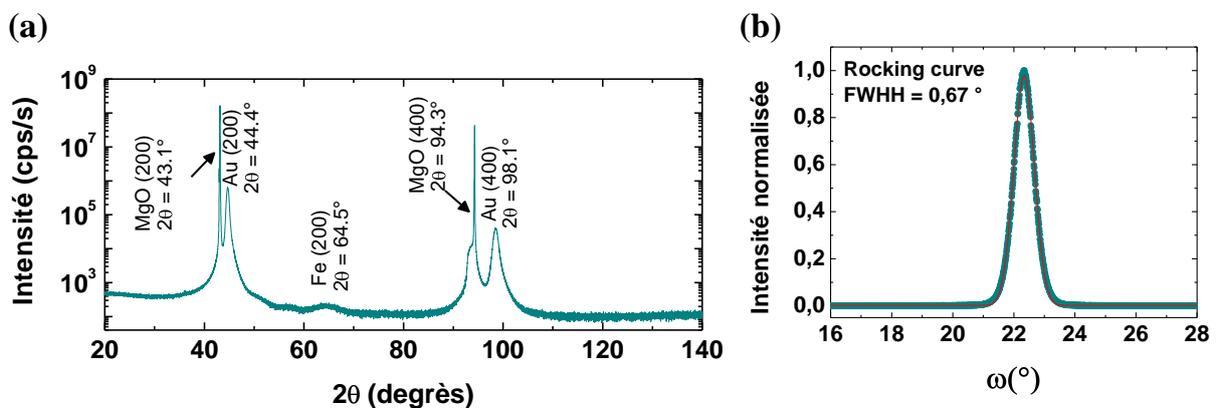


Figure IV-3 : Etude de la couche Fe/Au épitaxiée par diffraction de rayons X. (a) Spectre de diffraction de rayon X aux grands angles (b) Rocking curve mesurée autour de la direction (200).

Une preuve supplémentaire de la qualité épitaxiale de la couche d'or est apportée par des mesures de figures de pôles dans les directions (111), (200) et (220) (Figure IV-4). Ce type de mesures donne accès à la répartition spatiale des orientations cristallographiques du matériau étudié<sup>[CHA94],[GAU11]</sup>. Une illustration de la géométrie de mesure des figures de pôles a été donnée dans le chapitre III, § III.3.3.1, p. 99. Une figure de pôle représente l'intensité diffractée d'une famille de plans (hkl) (c'est-à-dire à  $2\theta$  donné) dans toutes les directions de l'échantillon. Nous observons ainsi une forte intensité lorsque la condition de diffraction sur la famille de plans sondée est remplie. Pour les échantillons épitaxiés dont les directions cristallographiques sont bien définies, on s'attend à observer une intensité non nulle aux seules positions correspondant aux normales aux plans de la même famille. Ainsi, les figures de pôles obtenues pour trois directions non parallèles (Figure IV-4) attestent de la qualité épitaxiale de nos échantillons.

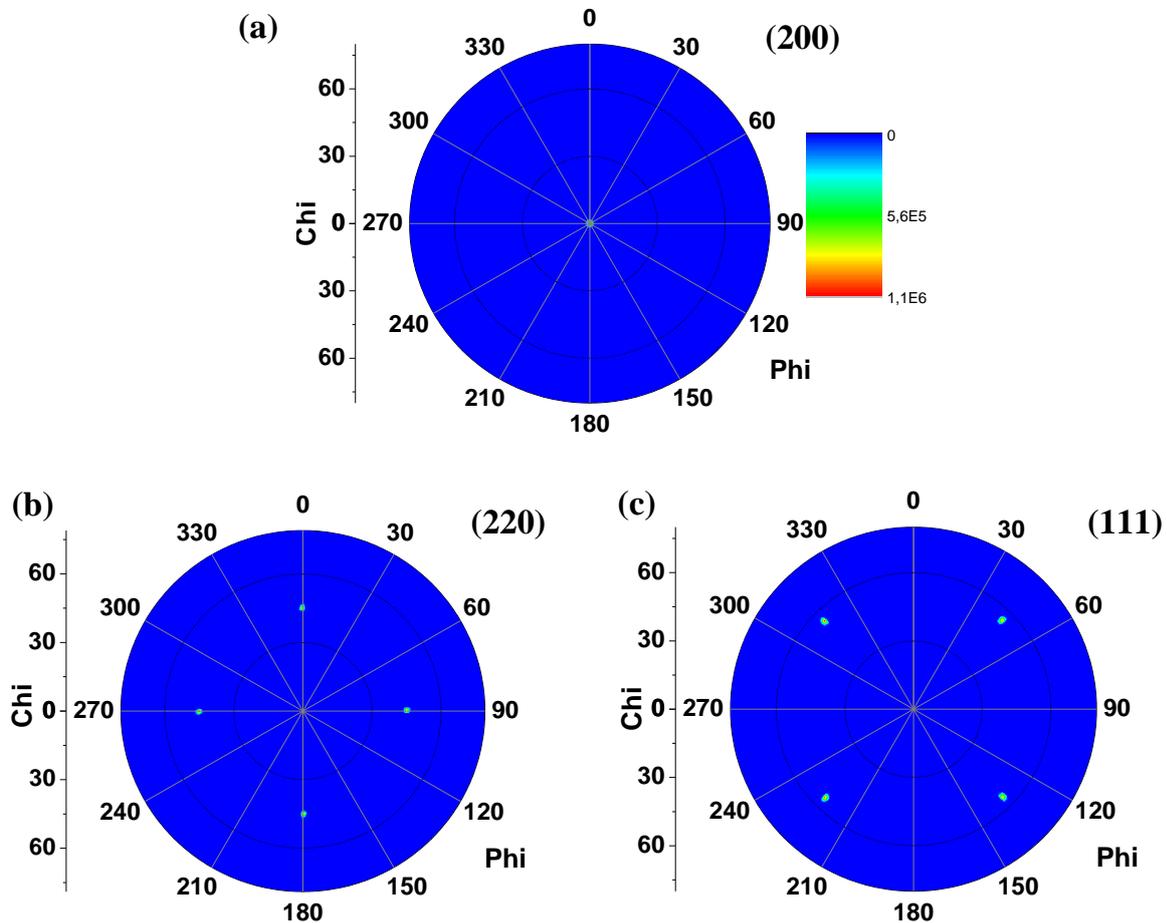


Figure IV-4 : Figure de pôle pour un échantillon épitaxié Fe/Au dans la direction (a) (200), (b) (220) et (c) (111).

## IV.2. Electromigration de nano-fil épitaxiés Fe/Au par la méthode "contre-réaction"

### IV.2.1. Etude par microscopie à force atomique Fe/Au

Cette section est consacrée à l'étude par Microscopie à Force Atomique (AFM) de la dynamique de formation des nanogaps par électromigration dans des nanofils d'or épitaxiés. Les nanofils ont été électromigrés et imagés dans les mêmes conditions que celles de la précédente étude sur les nanofils polycristallins, présentée dans le chapitre III. L'électromigration a été réalisée par la procédure "contre-réaction", décrite dans le chapitre III, § III.1.2.2, p. 81. Le montage expérimental permettant de connecter électriquement les nanofils au *setup* d'électromigration, tout en les imageant par AFM est également décrit dans le chapitre III § III.1.1.2 p. 78. Les travaux présentés dans cette section ont été effectués en collaboration avec Jean-Luc Bubendorff à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Cette étude a pu être réalisée sur trois nanofils d'or épitaxiés, comportant une couche d'accrochage de fer.

#### IV.2.1.1. Etude du stade initial de la procédure d'électromigration

Les résultats de l'étude en temps réel obtenus dans le stade initial (premières 2400 s) de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3/46c sont illustrés en *Figure IV-5*. Les évolutions de la résistance en fonction du temps et de la tension appliquée (*inset*) sont présentées sur la *Figure IV-5-a*. La courbe rouge correspond aux résistances maximales atteintes par le dispositif au cours de chaque rampe de tension. Cette courbe a une évolution linéaire puisque la résistance maximale atteinte au cours d'une rampe est limitée par le programme et augmentée de la même valeur à chaque nouvelle rampe. La courbe verte correspond à la résistance de la jonction, mesurée à 100 mV après thermalisation. On remarque que la résistance à 100 mV présente une évolution légèrement différente de celle observée lors de l'électromigration des nanofils polycristallins. En effet, pour les échantillons monocristallins, il n'y a pas de diminution de résistance à la suite des premières rampes de tension. Elle reste constante et égale à la résistance initiale du nanofil puis, augmente de façon régulière et progressive de 15,7  $\Omega$  jusqu'à 2400 s. De même que pour les échantillons polycristallins, la résistance augmente à la suite de la rampe de tension la plus élevée (4<sup>ème</sup> rampe pour cet échantillon) (*Figure IV-5-a, inset*).

Une sélection de six images obtenues dans le stade initial de cette procédure est donnée en *Figure IV-5-[c-h]*. Ces images présentent l'évolution du nanofil depuis sa morphologie initiale (*Figure IV-5-c*) jusqu'à la 1448<sup>ème</sup> seconde de la procédure d'électromigration (*Figure IV-5-c*). Le temps pour chaque image correspond au moment où la pointe balaie le centre du nanofil. Sur ces images, les électrons sont injectés du haut (cathode) vers le bas (anode). D'importantes modifications dans la structure du nanofil apparaissent clairement entre les images (c) et (h). On observe la formation d'une large fissure en forme de

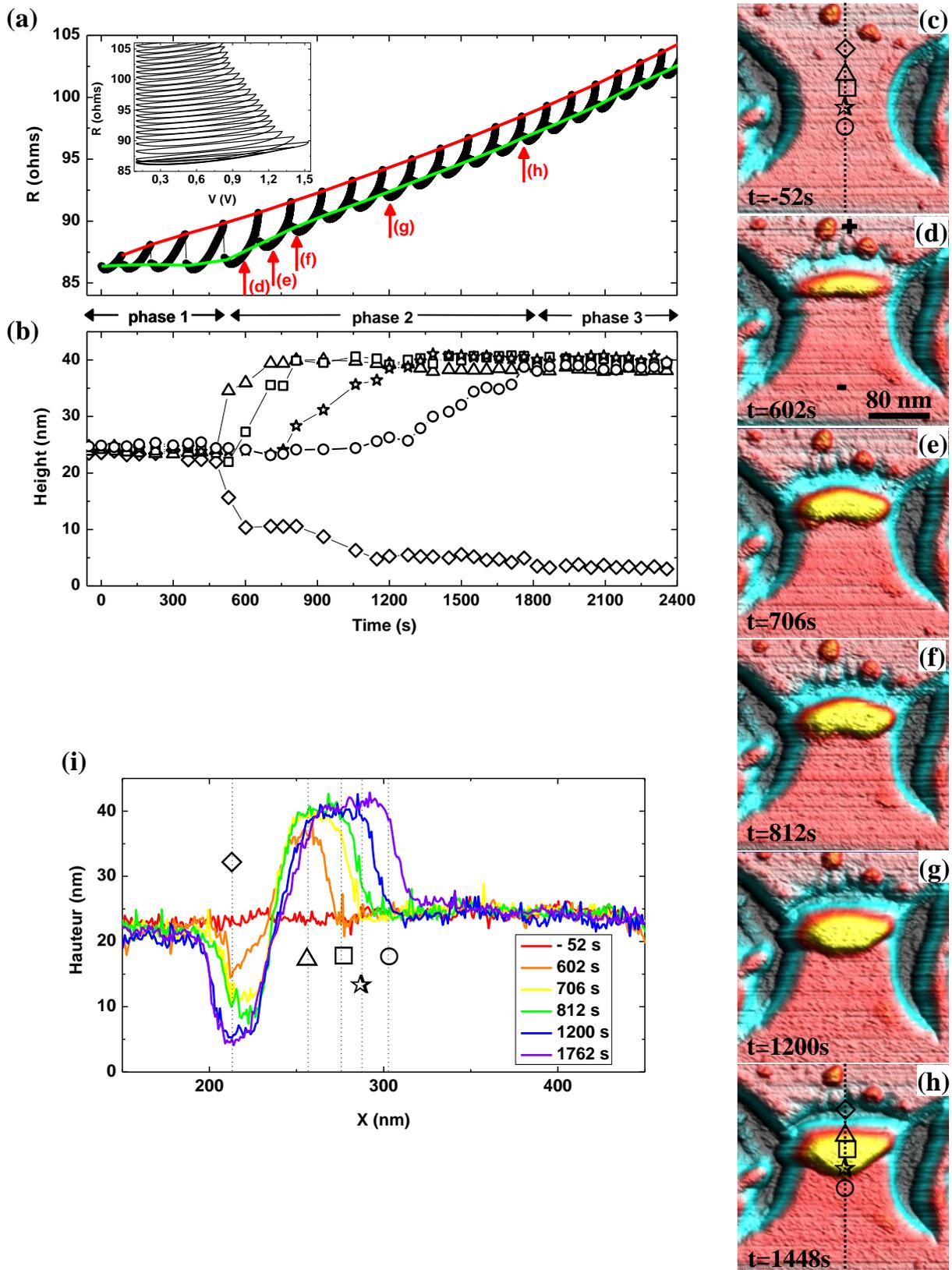


Figure IV-5 : Stade initial de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3/36d. (a) Résistance en fonction du temps et de la tension appliquée (inset). (b) Evolution de l'amplitude du nanofil en fonction du temps, pour les points indiqués sur les figures (c) et (h). L'axe des abscisses est commun aux figures a et b. [c-h] Images AFM à six instants de la procédure. La fenêtre de balayage est de  $300 \times 300 \text{ nm}^2$  et le maximum de l'échelle en z correspond à 42.8 nm. (i) Profils obtenus à partir des images (c)-(h).

croissant de lune, du côté de la cathode (zone bleue). Dans le même temps, se forme un amoncellement de matière sur la berge de la fissure, en direction de l'anode. L'observation d'un transport de masse dans le sens du flux d'électron confirme que le phénomène mis en jeu est bien l'électromigration.

Les mesures AFM permettent d'étudier quantitativement l'évolution de morphologie du nanofil. Pour cela, nous avons analysé les profils de différentes sections du nanofil (*Figure IV-5-i*), dont les positions sont matérialisées par des traits pointillés sur les images (c) et (h). De la même façon que pour les échantillons polycristallins, la corrélation entre les mesures de transport et les images AFM permet de distinguer trois phases dans le déroulement du stade initial de la procédure d'électromigration. Au d'une première phase, qui s'étend approximativement jusqu'à 480 s, aucune évolution d'amplitude n'est observée le long du nanofil. Pendant cette phase, il n'y a alors ni modification morphologique du nanofil, ni augmentation ou diminution de sa résistance. La seconde phase débute aux environs de 480 s, avec la 4<sup>ème</sup> rampe de tension. A ce point de la procédure, la tension maximum (1,53 V) est appliquée aux bornes du nanofil et l'électromigration est initiée par une densité de courant d'environ  $5.10^8$  A/cm<sup>2</sup>. Sur les images AFM, on observe la formation d'une large fissure en forme de croissant de lune à la cathode, qui s'étend sur toute la largeur du nanofil (*Figure IV-5-d*). L'apparition de cette fissure est accompagnée de la formation d'un amas de matière sur la berge du côté de l'anode. A partir de ce point, la résistance du dispositif commence à augmenter. L'augmentation de résistance au cours de la seconde phase est associée à d'importantes évolutions d'amplitude tout au long du nanofil. Ces importants mouvements de matière s'achèvent au début de la troisième phase. Pour cette phase qui débute ici à 1760 s, les modifications morphologiques sont plus faibles et consistent en l'approfondissement de la fissure.

Les deux autres nanofils ayant fait l'objet de la même étude présentent des résultats similaires dans le premier stade de la procédure d'électromigration. Les tensions maximums appliquées à ces nanofils sont de 1,40 V et 1,24 V. L'électromigration est initiée par des densités de courant respectives de l'ordre de  $5.10^8$  A/cm<sup>2</sup> et  $4.10^8$  A/cm<sup>2</sup>.

#### **IV.2.1.1. Evolution de la résistance et de la morphologie du nanofil au-delà du stade initial**

La *Figure IV-6-a* représente l'évolution de la résistance en fonction de la tension, durant l'intégralité de la procédure d'électromigration. Au-delà du stade initial, la résistance du nanofil poursuit une augmentation régulière et progressive jusque 130  $\Omega$ . Cette évolution est corrélée à un approfondissement progressif de la fissure apparue au début de la procédure. Contrairement au cas des nanofils polycristallins, l'ouverture formée dans les nanofils épitaxiés est relativement large (45 nm sur la section de la *Figure IV-6-b*), ce qui permet à la pointe AFM de descendre au fond de la fissure (*inset, Figure IV-6-b*). Des sections obtenues à partir des images correspondant à des résistances de 98  $\Omega$  et 129  $\Omega$  sont tracées sur la *Figure IV-6-b*. Cet accroissement de résistance de 31  $\Omega$  correspond à un approfondissement de la

fissure de 3 nm. L'épaisseur de la couche à ce point est réduite à 2-3 nm. A l'issue de cette progression régulière, la résistance évolue par sauts avant d'atteindre brutalement une valeur infinie. Ces sauts sont corrélés à l'apparition de grains sur la berge de la fissure, côté anode (Figure IV-6-e,f). Au cours de la dernière rampe de tension (courbe rouge, Figure IV-6-a), la résistance du nanofil diminue considérablement (18 %). La perte de contact électrique est la conséquence de la refonte de la jonction (Figure IV-6-g).

Les deux autres échantillons qui ont été électromigrés et imagés dans les mêmes conditions, ont montré un comportement tout à fait similaire. Des profils AFM réalisés à partir d'images acquises juste avant la refonte de la jonction, indiquent que l'épaisseur de couche restante au fond de la fissure est de l'ordre de 2-3 nm. Aux erreurs de mesures près, cette valeur correspond à l'épaisseur de la couche d'accroche de fer. Une interprétation possible du phénomène est la suivante : une fois l'électromigration de la couche d'or achevée, le processus est "arrêté" par la couche fer dont les atomes ont une mobilité moins importante. Pour initier l'électromigration dans cette couche, il faut davantage chauffer afin d'augmenter la mobilité des atomes de fer. Cependant, la température de fusion de l'or est atteinte, ayant pour conséquence la refonte de la jonction.

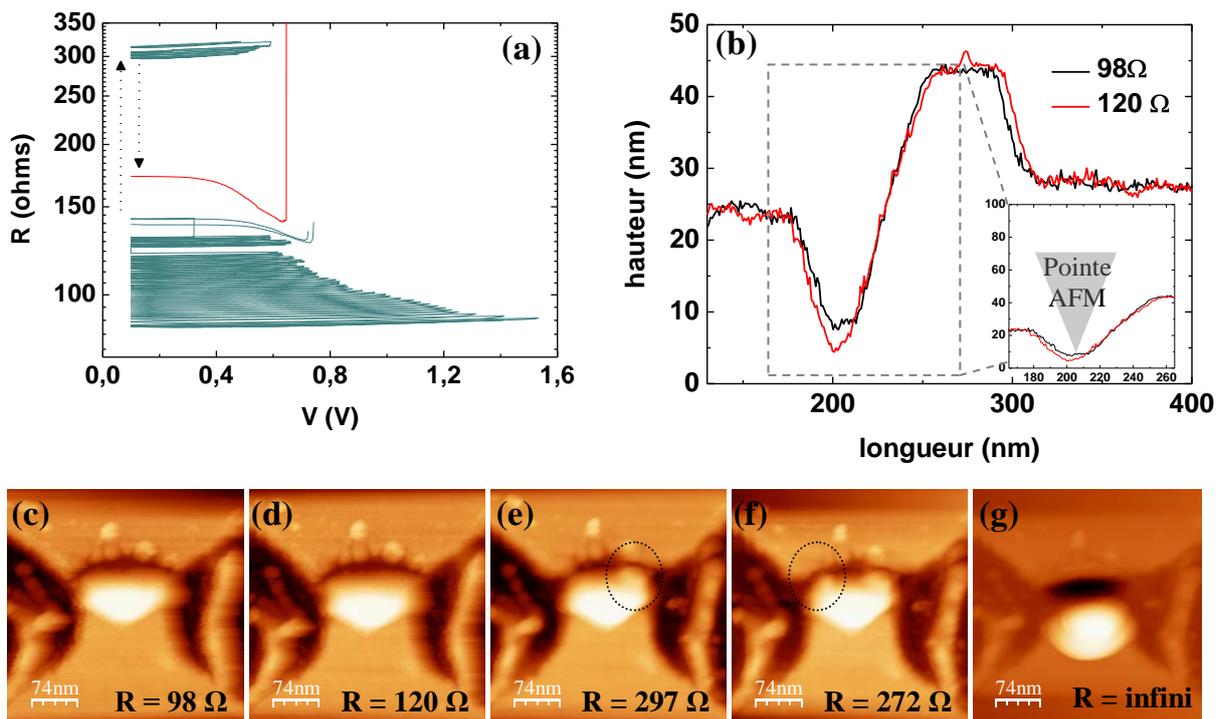


Figure IV-6 : (a) Evolution de la résistance en fonction de la tension appliquée, au cours de l'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3. (b) Sections obtenues à partir des images (c) et (d). Inset : section de la fissure tracée dans un repère orthonormé. [c-g] Images AFM acquises lors de la procédure d'électromigration, correspondant à différents niveaux de résistance de l'échantillon.

### IV.3. Electromigration dans les nanofils épitaxiés Cr/Au par la méthode "contre-réaction"

Dans une volonté de se rapprocher des systèmes polycristallins étudiés dans la littérature (couches d'accrochage de titane ou de chrome), nous avons choisi d'étudier le processus d'électromigration de nanofils épitaxiés ayant une couche d'accroche de chrome. Ces nanofils ont été électromigrés sous pointes, par la méthode "contre-réaction". Par manque de temps, ils n'ont pas fait l'objet d'une étude par microscopie à force atomique en temps réel. Deux comportements ont été observés lors de la procédure d'électromigration.

#### IV.3.1.1. Electromigration non contrôlée

Le premier type de comportement présenté par les nanofils épitaxiés Cr/Au est semblable à ce que nous avons observé lors de l'électromigration des nanofils épitaxiés Fe/Au (§ IV.2.1.1, p. 115). Un exemple est donné en *Figure IV-7*. La résistance du nanofil augmente de façon régulière et progressive jusque 82  $\Omega$ . A l'issue de cette progression régulière, la résistance évolue par un saut avant d'atteindre brutalement une valeur infinie. De même que dans le cas des échantillons Fe/Au, la résistance du nanofil diminue fortement (40 %) au cours de la dernière rampe de tension (courbe rouge, *Figure IV-7-b*). Une image prise en microscopie à force atomique à la suite de la procédure d'électromigration, indique que la jonction est refondue (*Figure IV-7-a, inset*). La morphologie finale ainsi que le comportement de résistance de ces échantillons Cr/Au est donc tout à fait similaire à ce qui a été observé pour les échantillons Fe/Au. Ces similitudes nous permettent de conclure que le phénomène mis en jeu est le même.

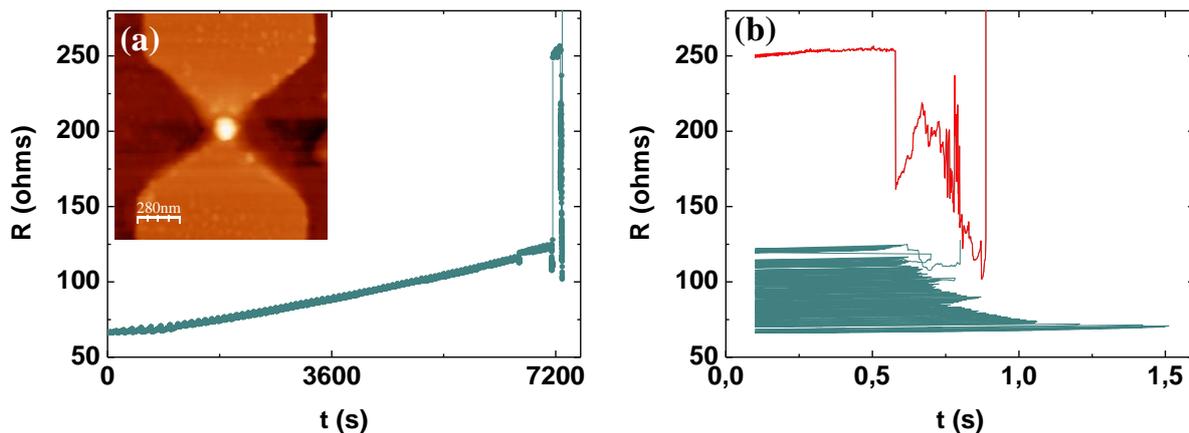


Figure IV-7 : Evolution de la résistance en fonction (a) du temps et (b) de la tension. La figure en inset est une image de la jonction réalisée par microscopie à force atomique après la procédure d'électromigration.

### IV.3.1.2. Electromigration contrôlée

La Figure IV-8-a présente l'évolution de la résistance d'un nanofil d'or épitaxié Cr/Au au cours d'une procédure d'électromigration "contre-réaction", en fonction du temps. Cette figure montre que sa résistance augmente "progressivement" au cours du processus, sur une durée de 3 heures et 37 minutes. La durée moyenne d'une procédure, calculée à partir des données des 6 nanofils Cr/Au présentant le même comportement, est de 4 heures et 50 minutes. L'électromigration d'un nanofil épitaxié par la méthode "contre-réaction" est plus longue que pour un nanofil polycristallin (3 heures 30 minutes en moyenne). L'augmentation de la durée de procédure par rapport aux systèmes polycristallins s'explique en partie par le fait que les rampes de tension appliquée au nanofils épitaxiés sont environ trois fois plus importantes.

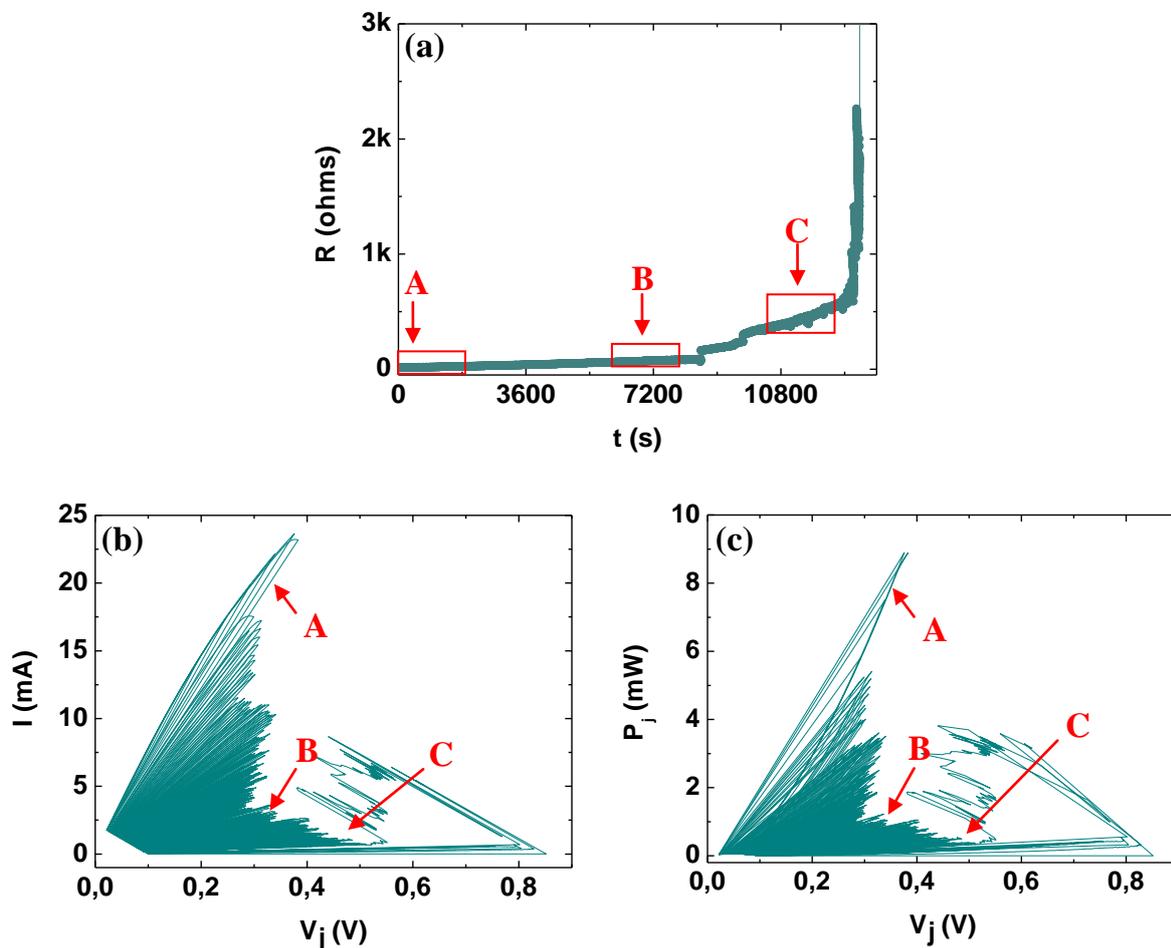


Figure IV-8 : Evolution des propriétés électriques d'un nanofil monocristallin (échantillon GAP-110413/46c, au cours d'une procédure d'électromigration "contre-réaction". (a) Evolution de la résistance du nanofil en fonction du temps. (b) Evolution du courant et (c) de la puissance dissipée au sein du nanofil, en fonction de la tension appliquée à ses bornes.

Pour aller plus loin dans la description de cette procédure, nous avons également tracé les évolutions du courant et de la puissance dissipée dans le nanofil, en fonction de la tension appliquée à ses bornes (respectivement en *Figure IV-8-b* et *Figure IV-8-c*). De même que dans le cas des nanofils polycristallins (§ III.3.2, p. 94), l'évolution du courant en fonction de la tension laisse clairement apparaître deux régimes. Dans le premier, les rampes de tension atteignent une valeur maximum relativement constante. L'entrée dans le second est marquée par une augmentation progressive des rampes de tension. Contrairement au cas polycristallin, la puissance maximum dissipée dans ce régime n'est pas constante. Ce comportement est reproduit par les cinq autres nanofils Cr/Au électromigrés au cours de la thèse. Mieux comprendre ces deux régimes, nous avons étudié en détail le comportement de la résistance du nanofil au cours des rampes de tensions, pour trois degrés d'avancement de la procédure d'électromigration (flèches rouges).

La *Figure IV-9-a* montre l'évolution de la résistance de la jonction dans le stade initial (premières 2000 s). La courbe rouge correspond aux résistances maximales atteintes par le dispositif au cours de chaque rampe de tension. Cette courbe évolue linéairement puisque la résistance maximale atteinte au cours d'une rampe est limitée par le programme et augmentée de la même valeur à chaque itération. La courbe verte correspond à la résistance de la jonction, mesurée à 100 mV après thermalisation. Nous retrouvons une évolution de résistance similaire à celle décrite dans le paragraphe IV.2.1.1 en page 113, pour les nanofils Fe/Au. Au début de la procédure, la résistance du nanofil reste constante et égale à sa valeur initiale. Puis, à la suite de la 6<sup>ème</sup> rampe de tension, correspondant à la rampe la plus élevée, la résistance de la jonction augmente de façon régulière et progressive. L'étude par imagerie AFM en temps réel présentée dans ce chapitre pour le système Fe/Au, a montré que cette augmentation de résistance est corrélée à l'apparition d'une large fissure au sein du nanofil. Cette observation ayant été corroborée pour les trois échantillons étudiés par AFM, nous pouvons la généraliser et considérer que la rampe de tension la plus élevée initie l'électromigration. Pour cet échantillon, la tension maximum appliquée au cours de cette rampe est de 1,22 V. A ce point, le nanofil subit une densité de courant de l'ordre de  $4.10^8$  A/cm<sup>2</sup>. Les autres nanofils appartenant au même échantillon (de dimensions attendues identiques) ont des tensions maximales comprises entre 1,42 V et 1,54 V. Les nanofils Fe/Au, plus étroits (130 nm) présentent des valeurs de tension maximales du même ordre (§ IV.2.1.1, p. 113). La densité de courant nécessaire pour initier l'électromigration dans les nanofils épitaxiés est relativement constante et de l'ordre de  $4.10^8$  A/cm<sup>2</sup> à  $5.10^8$  A/cm<sup>2</sup>. L'évolution de la résistance du nanofil en fonction de la tension appliquée lors de cette première phase est présentée en *Figure IV-9-b*. Nous constatons que la résistance de la jonction augmente plus rapidement en fin de rampe, dès lors que l'électromigration a commencé.

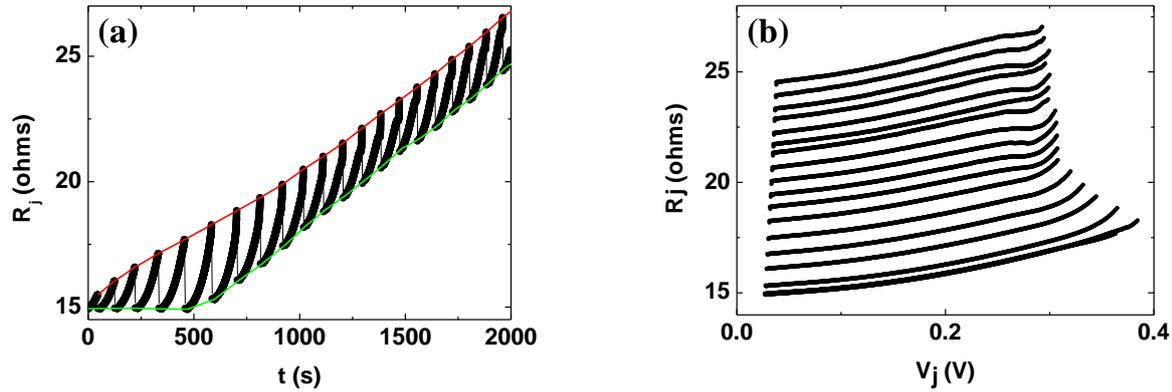


Figure IV-9 : Evolution de la résistance du nanofil en fonction du temps et (b) de la tension appliquée à ses bornes au cours des 2000 premières secondes de la procédure d'électromigration.

La résistance du nanofil poursuit ainsi son augmentation de façon régulière et progressive jusqu'aux environs de  $60 \Omega$ . A partir de ce moment, la résistance continue à augmenter progressivement mais de façon irrégulière, comme l'illustre la *Figure IV-11-a*. Sur de cette courbe, nous constatons que la résistance augmente par sauts de faible amplitude, à la suite de certaines rampes de tension. A partir de la *Figure IV-11-b*, on remarque que l'évolution de la résistance en fonction de la tension est bruitée. Cette évolution se poursuit jusqu'aux environs  $78 \Omega$  pour cet échantillon. A partir de ce point, l'évolution de résistance comporte des sauts d'amplitude supérieure à 1% (*Figure IV-11-c*). Ces sauts sont précédés d'une forte diminution de résistance du nanofil au cours de la rampe de tension (*Figure IV-11-d*, entre 4 % et 13 % pour les données colorées). Les rampes de tension appliquées au nanofil à la suite de ces sauts de résistance sont limitées par le programme. De fait, lorsque que l'amplitude du saut est comprise entre 1% et 5%, la valeur de résistance ciblée pour les rampes suivantes est déjà atteinte. Aucune tension n'est alors appliquée au nanofil jusqu'à ce que la valeur de résistance ciblée dépasse la résistance de la jonction. Dans le cas de sauts d'amplitude supérieure à 5%, la boucle qui incrémente la valeur de résistance maximum atteinte au cours de chaque rampe est arrêtée et réinitialisée avec une nouvelle valeur de  $R_{ref}$  (§ III.1.2.2, p. 81). Cette évolution se poursuit dans le régime quasi-balistique avec des sauts importants, jusqu'à la perte du contact électrique. Pour cet exemple, la résistance diminue de 53 % au cours de la dernière rampe de tension.

Les procédures qui se déroulent de cette manière mènent à des nanogaps (*Figure IV-10*). De même que pour les structures polycristallines, ils se forment du côté de la cathode, au niveau de la constriction.

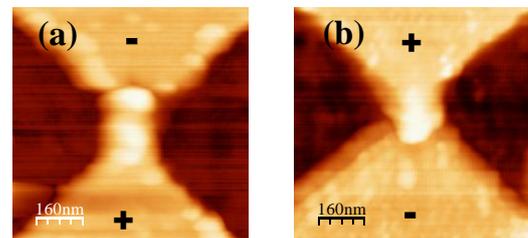


Figure IV-10 : Morphologie finale des nanogaps réalisés à partir de nanofils épitaxiés Cr/Au. Images en microscopie à force atomique de l'échantillon (a) GAP-110413/46d, (b) GAP-110413/46b.

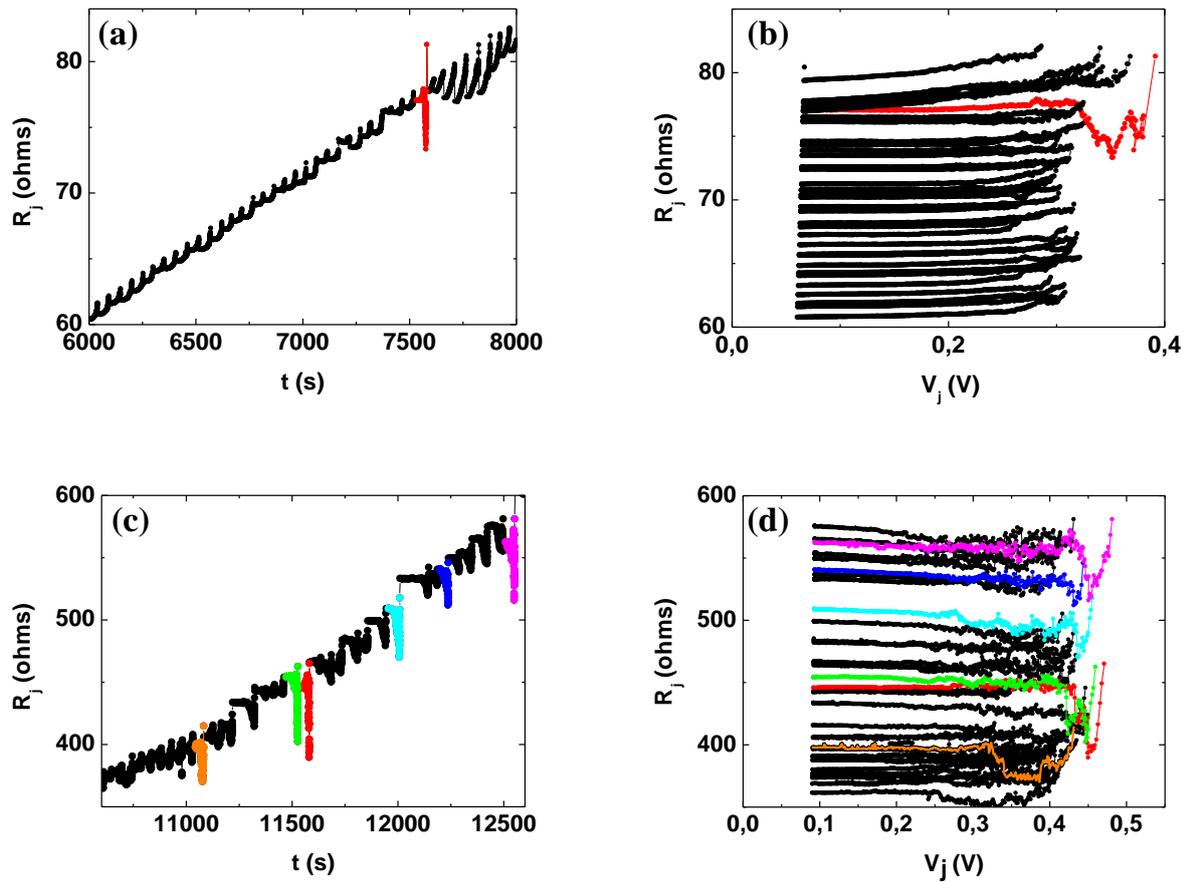


Figure IV-11 : Evolution de la résistance du nanofil en fonction du temps (a) entre 6000 s et 8000 s, (c) 10500 s et 12500 s. Evolution de la résistance du nanofil en fonction de la tension appliquée à ses bornes (b) entre 6000 s et 8000 s, (d) 10500 s et 12500 s.

#### IV.4. Etude comparative entre les systèmes polycristallins et monocristallins

Nous venons d'étudier la dynamique de formation de nanogaps, par la méthode d'électromigration "contre-réaction", dans des nanofils d'or de structure mono et polycristalline. Nous nous proposons maintenant de comparer les comportements de ces deux systèmes.

La première différence de comportement a lieu lors des premières rampes de tension, avant que l'électromigration ne commence. Durant cette phase, les nanofils polycristallins présentent une diminution de résistance, qui n'est pas observée pour les monocristallins. Cette observation nous permet de conclure que cette baisse provient de l'échantillon en lui-même et est due à un recuit de la microstructure de la couche polycristalline. Dans les deux cas, l'électromigration est initiée par la rampe de tension la plus élevée. Les valeurs de tensions et de courants critiques sont beaucoup plus grandes dans le cas des nanofils épitaxiés. Dans ces échantillons, il apparaît également que les densités de courant critiques sont indépendantes de la largeur du nanofil (*Figure IV-12*).

Cette tendance reste toutefois à confirmer puisque les mesures ont été réalisées pour seulement deux valeurs. Pour les nanofils polycristallins, les densités de courant diminuent lorsque la largeur augmente. Cette diminution pourrait être attribuée à l'augmentation du nombre de grains dans la largeur du nanofil. Immédiatement après le début de l'électromigration, les deux types d'échantillons subissent des modifications morphologiques majeures, dans court laps de temps. Dans les deux cas, la variation de résistance lors de ces changements est relativement faible.

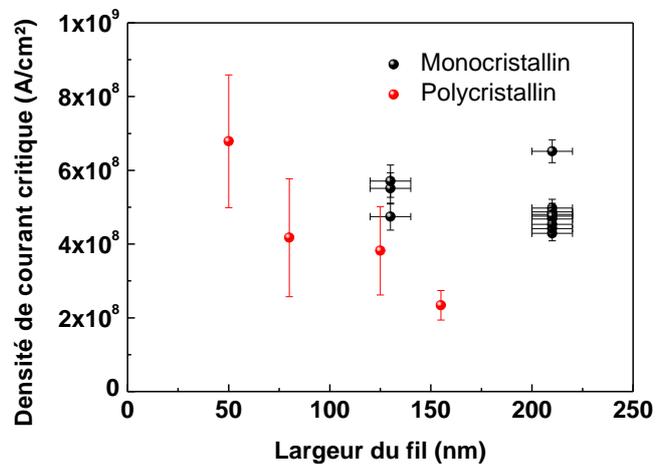


Figure IV-12 : Evolution de la densité de courant critique en fonction de la largeur de nanofil pour les systèmes poly et monocristallins.

Une fois l'électromigration initiée, le processus présente plusieurs phases. La première est commune aux deux structures. L'électromigration se déroule à tension constante et la résistance évolue de façon régulière et progressive. Dans le deuxième régime, la résistance évolue par sauts. L'entrée dans le deuxième est marquée, dans les deux cas, par une évolution par sauts. Ces sauts sont précédés d'une diminution de résistance au cours de la rampe de tension et se produisent à puissance dissipée constante uniquement pour les polycristallins. Pour les fils monocristallins, cette évolution se poursuit dans le régime quasi-balistique. Dans ce régime, l'électromigration se poursuit à tension constante pour les fil polycristallins.

Dans les deux cas, les nanogaps obtenus se forment majoritairement du côté de la cathode, au niveau de la constriction.

## **IV.5. Conclusion**

Ce chapitre reporte l'élaboration de nanogaps par électromigration de nanofils d'or épitaxiés. L'obtention de nanogaps dans un tel matériau est en soit significative puisqu'elle indique que d'autres chemins de diffusion que les joints de grains sont possibles. La diffusion de surface est probablement ici prépondérante.

Grâce à une étude par Microscopie à Force Atomique (AFM) en temps réel couplée aux mesures de transport, les dynamiques de formation du nanogap ont pu être comparées dans des structures polycristallines et monocristallines. Les dynamiques dans les deux systèmes sont directement comparables. Dans les deux cas, l'électromigration est d'abord initiée par la rampe de tension la plus élevée. Ensuite, les modifications morphologiques majeures associées au transport de matière le plus important ont lieu dans les premiers instants du processus alors la variation de résistance est relativement faible. Enfin, la résistance évolue par sauts jusqu'à atteindre le régime quasi-balistique (ces modifications structurales ne sont pas mesurables en AFM).

Certains aspects diffèrent néanmoins notablement entre les deux systèmes. L'absence de diminution de résistance avant le début de l'électromigration dans les systèmes épitaxiés permet d'attribuer sans ambiguïté ce phénomène à un recuit de la microstructure dans les systèmes polycristallins. Pour les géométries utilisées ici, les tensions auxquelles se produise l'électromigration sont bien plus élevées dans les systèmes épitaxiés. Ces tensions plus importantes sont associées à des densités de courant critique plus importantes. Bien que cette tendance reste à confirmer, il apparaît que les densités de courant critiques sont indépendantes de la largeur du nanofil. Cela confirme la différence importante du processus d'électromigration dans les systèmes monocristallins. Cette différence est peut être également à l'origine d'un phénomène nouveau que nous avons observé, une dynamique parfois découplée de l'électromigration dans la couche d'or et sa couche d'accroche. Ce phénomène a été observé pour les deux types de couches d'accrochage que nous avons utilisé, à savoir le fer et le chrome.

Le point le plus prometteur de cette étude est certainement l'obtention d'une morphologie finale bien définie et reproductible d'un dispositif à l'autre. En revanche, la dynamique de formation des nanogaps reste elle différente d'un dispositif à l'autre confirmant le caractère intrinsèquement stochastique du phénomène d'électromigration. Il reste maintenant à déterminer si les gaps obtenus sont plus reproductibles à l'échelle atomique pour évaluer le potentiel réel des matériaux épitaxiés pour la réalisation de nanogaps par électromigration.



## Chapitre V.

# Propriétés de transport électrique à basse température

V.1.	MONTAGE POUR LES MESURES BASSES TEMPERATURES.....	126
V.2.	CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION.....	128
V.2.1.	<i>Classification des caractéristiques courant-tension.....</i>	<i>128</i>
V.2.1.1.	Classification.....	128
V.2.1.2.	Statistique.....	131
V.2.2.	<i>I(V) comportant des marches (STEP) ou une suppression du courant à tension nulle (ZBS).....</i>	<i>133</i>
V.2.2.1.	Echantillon GAP-100329-2/55e.....	133
V.2.2.2.	Echantillon GAP-100421/44g.....	134
V.2.2.3.	Echantillon GAP-100329-2/45a.....	134
V.2.3.	<i>Augmentation de conductivité à tension nulle (ZBE).....</i>	<i>135</i>
V.2.4.	<i>Anomalie de conductance à tension nulle (ZBA).....</i>	<i>139</i>
V.2.5.	<i>Anomalie de conductance à tension nulle asymétrique (AZBA).....</i>	<i>140</i>
V.3.	ETUDE DES FLUCTUATIONS DE RESISTANCE.....	143
V.3.1.	<i>Echantillon GAP-100329-2/33b.....</i>	<i>144</i>
V.3.2.	<i>Echantillon GAP-100329-2/45a.....</i>	<i>147</i>
V.1.	CONCLUSION.....	150

Ce chapitre présente les résultats des mesures de transport électrique à basse température réalisées sur des nanogaps, après électromigration de nanofils d'or polycristallins. Nous avons vu que la caractérisation électrique des nanogaps permet d'obtenir une estimation de leur taille et des propriétés des électrodes. A température ambiante, tous les nanogaps vont présenter une évolution de la conduction en fonction de la tension de forme parabolique. Or, à la suite de l'électromigration, des objets comme des agrégats d'or ou des molécules peuvent se trouver piégés dans les nanogaps<sup>[HOU05],[MAN09-d]</sup>. A basse température, les nanogaps contenant de tels objets vont présenter des signatures particulières<sup>[OSO08]</sup> (blocage de Coulomb, effet Kondo...). Pour distinguer les nanogaps vides de ceux contenant des objets, le cas échéant les caractériser, il est indispensable de réaliser des mesures de transport à basse température. Les caractérisations à basse température sont de plus motivées par les altérations que subissent les nanogaps sous l'effet de la mesure à température ambiante. En effet, nous avons pu constater au cours de caractérisations électriques à température ambiante que l'application de tensions supérieures à 100 mV modifie irréversiblement et de façon quasi systématique les propriétés des nanogaps. De plus, plusieurs groupes ont montré<sup>[STR06],[ONE07]</sup> que les nanogaps entre électrodes d'or sont instables à température ambiante. Cette instabilité due à une mobilité importante des atomes d'or dans ces conditions mène à son élargissement. Si la littérature rapporte l'utilisation du platine<sup>[PRI09],[PRI11]</sup> avec succès, beaucoup plus stable à température ambiante, elle ne fait état d'aucune étude de stabilité des nanogaps entre électrode d'or dans le temps. Afin d'étudier la stabilité en temps et en température des nanogaps entre électrodes d'or, nous avons réalisé des mesures de fluctuation de résistance dans le temps et en fonction de la température.

Ce chapitre s'articule en deux parties. Dans un premier temps, nous présentons les différents comportements observés à partir des caractéristiques courant-tension mesurées à basse température sur nos échantillons. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux résultats des mesures de fluctuation de résistance. Toutes les caractérisations électriques présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur des échantillons dépourvus d'électrode de grille. Les nanofils ont été électromigrés en utilisant les procédures "contre-réaction" et "rampe unique", décrites dans le chapitre III, aux paragraphes III.2 page 85 et III.3 page 87. Ces procédures ont été réalisées sur un total de 50 nanofils, dans différentes conditions de température (300 K, 80 K, 12 K et 9K), à l'air et sous vide. Les résultats des mesures de transport sont présentés sans distinguer les conditions d'électromigration.

### **V.1. Montage pour les mesures basses températures**

Les caractérisations électriques à basse température sont réalisées dans un cryostat à hélium gazeux (ARS Cryo Displex). Ce cryostat est basé sur un système de compression/décompression d'He, basses vibrations fonctionnant en boucle fermée. Théoriquement prévu pour descendre jusqu'à 4,2 K, nous ne sommes pas parvenus à stabiliser la température en deçà de 10 K. Au cours de la thèse, cette température minimum stabilisée est remontée à 20 K (oxydation des pièces en cuivre permettant l'échange thermique entre l'expandeur et le doigt froid). Le porte-échantillon que nous avons utilisé permet de mesurer des échantillons micro-soudés sur puce. Sur chaque puce se trouve une cellule d'un échantillon comportant 7 nanofils (chapitre II, § II.3.2.1, p. 60). Nous pouvons donc mesurer 7 nanofils par campagne de froid. Les contacts électriques arrivent sur un panneau, puis peuvent être directement connectés à un "source-mètre" par l'intermédiaire de fiches BNC. Pour prévenir la destruction des échantillons lors de la connexion dans le cryostat, chaque nanofil est mis en court-circuit. Malgré toutes les précautions prises lors de la microsoudure et de la connexion dans le cryostat, 58 % des nanofils (statistique réalisée sur un total de 147 nanofils) sont endommagés ( $R > 1 \text{ k}\Omega$ ) avant de procéder à l'électromigration. Les caractérisations électriques sont réalisées en configuration deux pointes avec un "source-mètre" Keithley 2400 en mode source de tension. Cet appareil offre une sensibilité de mesure allant jusqu'à 10 pA. Le contrôleur de température du cryostat et le source-mètre sont pilotés par des programmes Labview, développés par François Montaigne et Daniel Lacour. Nous avons dû adapter ces programmes, notamment pour les besoins des mesures de fluctuation de résistance. Les caractéristiques  $I(V)$  sont acquises point par point. Les caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$  sont obtenues par différentiation numérique des  $I(V)$ .

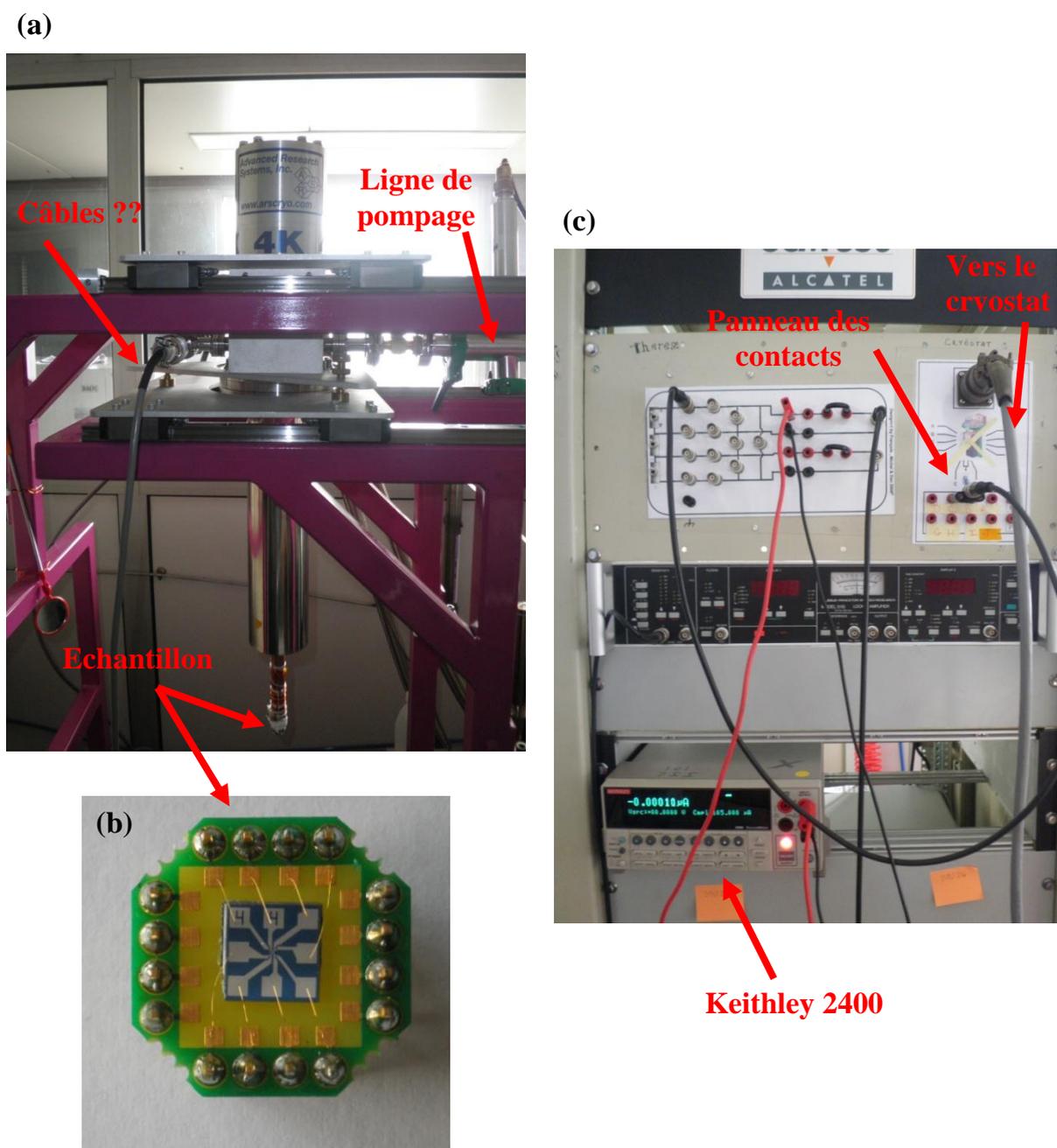


Figure V-1 : (a) Vue de l'ensemble du cryostat ouvert. (b) Echantillon micro-soudés sur puce. (c) Connexion des échantillons au "source-mètre" Keithley 2400.

## V.2. Caractéristiques courant-tension

### V.2.1. Classification des caractéristiques courant-tension

#### V.2.1.1. Classification

Les caractéristiques courant-tension ( $I(V)$ ) que nous avons obtenues directement après électromigration révèlent différents comportements à basse température. Par analogie à d'autres groupes <sup>[ZAN05],[HEN07]</sup>, nous avons pu regrouper ces caractéristiques en sept catégories dont nous avons repris, pour certaines, les dénominations et acronymes. Des exemples représentatifs de chaque catégorie sont donnés en *Figure V-2* et *Figure V-3*.

- La première catégorie nommée **NC** (No Current) correspond aux échantillons pour lesquels aucun courant n'est mesurable. Ceci indique que le nanogap formé est trop large pour observer de la conduction par effet tunnel ( $> 5$  nm) ou que le courant est trop faible pour être mesuré par notre ampèremètre (Keithley 2400), ne nous permettant pas de mesurer des nanogaps de résistance supérieure à 10 G $\Omega$ . Bien que non caractérisables électriquement, une partie de ces échantillons (nanogaps  $< 10$  nm) se révèle potentiellement intéressante pour l'électronique moléculaire.
- Les échantillons dont les caractéristiques  $I(V)$  présentent des marches (*Figure V-2-a*) sont rassemblés dans une catégorie appelée **STEP**.
- La troisième catégorie regroupe les échantillons dont les courbes de conductance différentielles ( $dI/dV(V)$ ) présentent une suppression de la conduction à tension nulle (*Figure V-2-b*). Dans la littérature, ce type de caractéristiques est regroupé sous l'acronyme **ZBS** pour Zero Bias Suppression.
- La quatrième catégorie rassemble les échantillons dont les courbes de conductance différentielle laissent apparaître une résonance à tension nulle, dont l'amplitude diminue lorsque la température augmente (*Figure V-2-c*). Par analogie aux résultats de la littérature, cette catégorie portera l'acronyme **ZBE** pour Zero Bias Enhancement.
- Les échantillons que nous avons regroupés en une cinquième catégorie présentent une chute de la conduction différentielle à tension nulle, qui disparaît lorsque la température augmente (*Figure V-2-d*). Cet effet fréquemment observé dans les caractéristiques courant-tension des jonctions tunnel est couramment appelé anomalie à tension nulle ou Zero Bias Anomaly. Malgré le fait que cette dénomination puisse englober notamment les effets de ZBS et ZBE, nous avons choisi de conserver ce terme et son acronyme **ZBA** pour désigner cette catégorie.
- La sixième catégorie rassemble les échantillons dont les courbes de conductance différentielles montrent, comme pour les échantillons de la catégorie **ZBA**, une chute de conduction à tension nulle. Contrairement aux courbes  $dI/dV(V)$  de la catégorie ZBA, les courbes  $dI/dV(V)$  de cette catégorie présentent une asymétrie en tension

(Figure V-2-e). En conséquence, nous avons choisi de regrouper ces échantillons sous l'acronyme **AZBA** pour Asymmetric Zero Bias Anomaly.

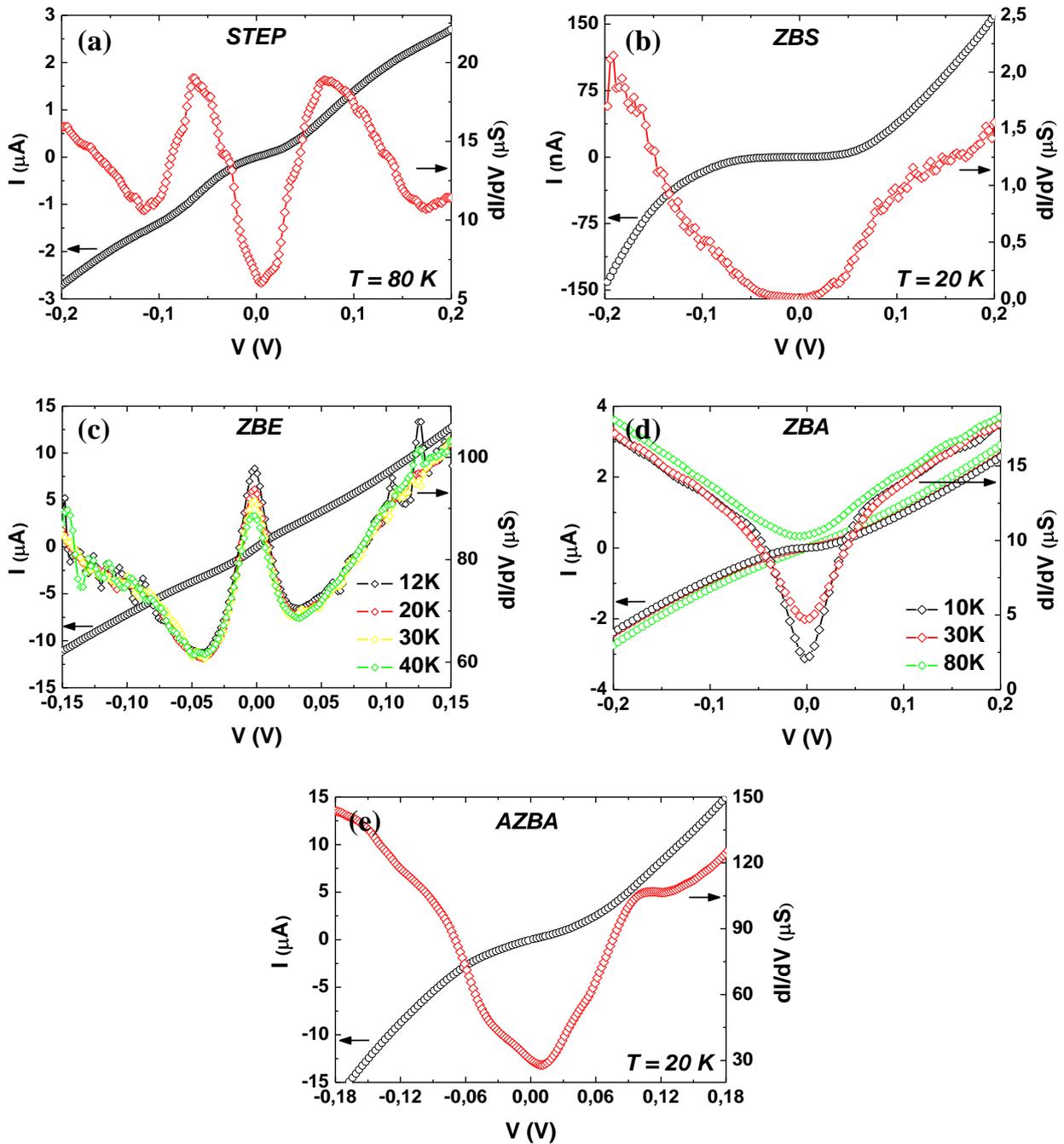


Figure V-2 : [(a)-(e)] Différents types de caractéristiques courant-tension obtenues à basse température. Les losanges correspondent aux dérivées numériques premières des données. (a) IV comportant des marches (STEP) (échantillon GAP-090814/55b) et (b) une suppression de courant à faible tension (ZBS) (échantillon GAP-100329-2/55e), (c) IV présentant une augmentation du courant à faible tension (ZBE) (échantillon GAP-100329-2/45a), (d) IV comportant une anomalie à faible tension (ZBA) (échantillon GAP-090421/44f) et (e)  $dI/dV(V)$  comportant une anomalie à faible tension et asymétrique (AZBA) (échantillon GAP-100329-2/33b).

• Nous avons regroupé dans une dernière et septième catégorie les échantillons que nous n'avons pas pu classer dans les catégories précédentes pour les trois raisons suivantes :

- Une grande partie de ces échantillons voient leurs propriétés de transport évoluer dans le temps, de façon irréversible. Deux exemples sont présentés en *Figure V-3-a* et *Figure V-3-b*. Ces figures montrent l'évolution des propriétés de conduction de deux échantillons au cours d'une remontée en température de 10 K à 80 K. On peut observer des changements de forme importants de la courbe  $dI/dV(V)$  (entre 30 K et 40 K pour la *Figure V-3-a* et entre 40 K et 50 K pour la *Figure V-3-b*) ainsi qu'une modification plus ou moins importante du niveau de conduction de l'échantillon. Ces modifications, incohérentes avec l'évolution en température attendue, montrent que ces échantillons sont instables dans le temps.

- Une partie des échantillons regroupés dans cette catégorie présentent des formes d' $I(V)$  atypiques non assimilables à des effets de transport déjà observés (*Figure V-3-b* de 50 K à 80 K).

- Finalement, le dernier type rassemblé dans cette catégorie correspond à des échantillons que nous n'avons pas caractérisés en température. En effet, l'absence d'une caractérisation en température complète ne permet pas de conclure, notamment dans le cas d'une augmentation ou chute de conductance différentielle à tension nulle.

Nous avons nommé cette catégorie *NI* pour Non Identifiable.

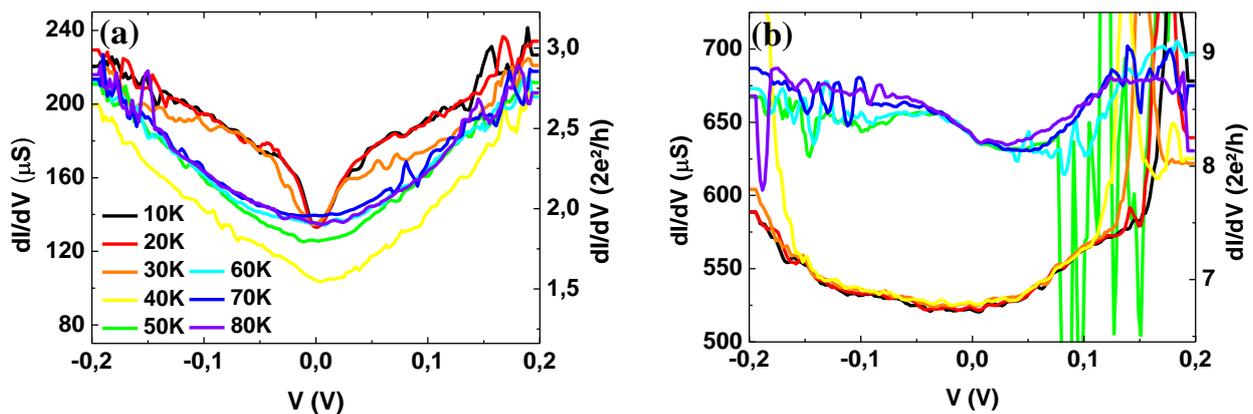


Figure V-3 : Exemples de caractéristiques électriques d'échantillons appartenant à la catégorie NI. (a) GAP-090814/63f, (b) GAP-090814/63g, même légende de température.

Les caractéristiques électriques des échantillons en *Figure V-2* et *Figure V-3* présentent des conductances assez élevées allant de quelques  $\mu S$  (quelques centièmes de  $G_0$ ) à quelques centaines de  $\mu S$  (quelques  $G_0$ ). Parmi les échantillons caractérisés, aucun n'a montré de comportement purement parabolique à basse température, signature d'une conduction par

effet tunnel direct. Les comportements regroupés dans les quatre premières catégories à savoir NC, STEP, ZBS et ZBE ont d'ores et déjà été observés par de nombreux auteurs<sup>[ZAN05],[HOU05],[HEN07],[MAN09-d]</sup>. Les caractéristiques  $I(V)$  regroupées dans les catégories STEP, ZBS et ZBE sont généralement associées à des effets de transport au sein d'objets de basse dimensionnalité, tels que des agrégats d'or restés piégés dans le nanogap lors de la procédure d'électromigration. En revanche, la littérature ne fait pas mention des comportements regroupés dans les catégories ZBA et AZBA pour des nanogaps entre électrodes d'or réalisés par électromigration.

Si nous observons des comportements qui n'ont pas été reportés dans la littérature, d'autres auteurs présentent des caractéristiques  $I(V)$  que nous n'avons pas eues l'occasion d'observer dans nos données à basse température. C'est le cas de Van der Zant col.<sup>[ZAN05]</sup> qui reporte des mesures de caractéristiques  $I(V)$  linéaires, dont les niveaux de conduction ne sont pas précisés dans l'article. Le même groupe obtient des caractéristiques  $I(V)$  régulières et asymétriques nommées SMH (pour smooth). Ces courbes dont ils n'expliquent pas l'origine ont un faible niveau de conduction ( $G < 4 \cdot 10^{-4} G_0$  ou  $R > 30 \text{ M}\Omega$ ). Nous avons obtenu de telles caractéristiques à température ambiante pour des résistances de gaps très élevées, que nous avons attribuées à des fuites par le substrat.

Les comportements présentés en *Figure V-2* seront étudiés plus en détail dans la suite de ce chapitre.

### V.2.1.2. Statistique

La *Figure V-4-a* présente la distribution des différents comportements décrits précédemment sur un total de 50 nanogaps, quelles que soient leur conditions d'électromigration. Avec un total de 27 nanogaps, représentant 54 % des échantillons caractérisés à basse température, la catégorie NI est celle qui en compte le plus. Cette catégorie qui regroupe les échantillons non caractérisés en température ou instables dans le temps, n'apparaît pas chez d'autres auteurs. Cela s'explique par le fait que ces auteurs mesurent uniquement une caractéristique à basse température. Dans notre cas, si tous les échantillons instables avaient également fait l'objet d'une seule mesure à basse température, une part importante des échantillons de la catégorie NI aurait été répartie dans les catégories STEP, ZBS, ZBE, ZBA et AZBA.

Sur les nanogaps formés, 10 (soit 20 %) n'ont présentés aucun courant mesurable. Finalement, il apparaît que seulement un quart (soient 13) des nanogaps caractérisés présentent des signatures associables à des effets de transport déjà observés dans des nanogaps entre électrodes d'or ou des jonctions tunnel. Les statistiques obtenues par Van der Zant et col. ainsi que Henderson et col. sont respectivement présentées en *Figure V-4-b* et *Figure V-4-c*. Pour ces deux auteurs, il apparaît que les nanogaps pour lesquels aucun courant n'est mesurable (catégorie NC) représentent une part importante des échantillons (respectivement 31 % et 50 %). Plus généralement, ce pourcentage est compris entre 10 % et 50 % selon les auteurs et les conditions d'électromigration. En ce qui concerne les autres catégories, il n'est pas aisé d'établir une comparaison entre les statistiques de différents auteurs.

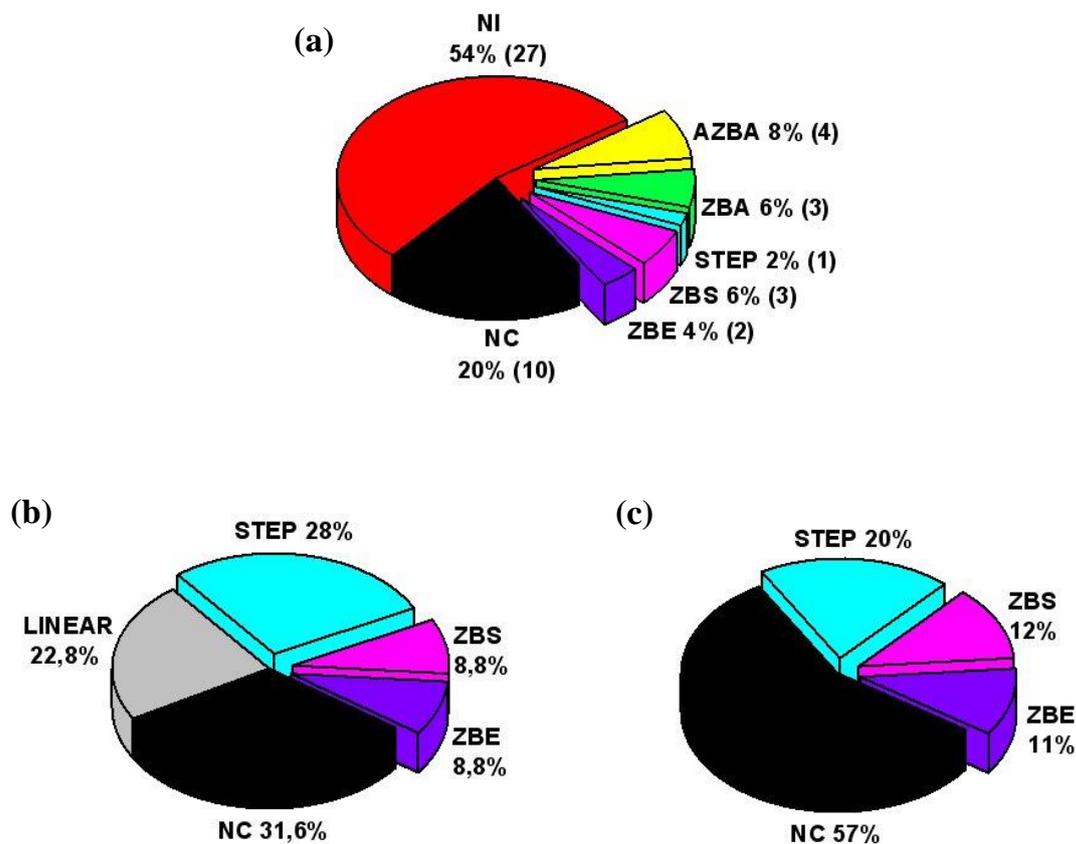


Figure V-4 : (a) Statistique des différents types de caractéristiques IV obtenues après électromigration de 50 nanofils d'or. (b) Statistiques extraites des travaux de Van der Zant et collaborateurs [ZAN05] (sur un total de 57 nanogaps). La catégorie LINEAR correspond aux échantillons ayant une caractéristique I(V) linéaire. (c) Statistiques extraites des travaux de Henderson et collaborateurs [HEN07] (sur un total de 60 nanogaps).

Nous venons de montrer que les caractéristiques électriques à basses température révèlent différents comportements, que nous avons pu classifier en sept catégories. Dans la suite de cette section, nous étudions en détail les propriétés de transport d'échantillon appartenant à chacune de ces catégories.

## V.2.2. $I(V)$ comportant des marches (STEP) ou une suppression du courant à tension nulle (ZBS)

### V.2.2.1. Echantillon GAP-100329-2/55e

Le premier échantillon que nous allons décrire dans ce paragraphe présente une caractéristique courant-tension irrégulière avec des ruptures de pentes, mesurée à 80 K (*Figure V-5-a*). Ces singularités plus visibles sur la courbe de conductance différentielle présentée en *Figure V-5-b*, apparaissent sous forme de pics à  $V = (-63 \text{ mV}, -29 \text{ mV}, 13 \text{ mV}, 37 \text{ mV}, 69 \text{ mV})$ . La forme de ces caractéristiques  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$  suggère un régime de blocage de Coulomb (chapitre 1, § I.4.3.1, p. 38). Pour justifier la présence d'un objet dans le nanogap et le caractériser, il faudrait tracer le diagramme de stabilité de charge du système. Or, comme la totalité de nos échantillons, celui-ci ne possède pas d'électrode de grille. Dans ce cas, la charge de l'îlot ne peut être modifiée et prend une valeur définie par son environnement électrostatique. Les caractéristiques  $I(V)$  mesurées correspondent à un état de charge du système. La valeur d'énergie de charge obtenue à partir des  $I(V)$  donne une valeur minimum de l'énergie de charge du système.

Parmi les pics de conductances, quatre sont régulièrement espacés ( $-63 \text{ mV}, -29 \text{ mV}, 37 \text{ mV}$  et  $69 \text{ mV}$ ) et donnent les positions des tensions de seuils. Ces valeurs de tension de seuil nous indiquent une énergie de charge  $E_c = 66 \text{ meV}$ , donnant une valeur minimum de l'énergie de charge du système. D'après les résultats obtenus par de nombreux auteurs (chapitre 1, § I.4.3.1, p. 38) l'énergie de charge d'un cluster d'or est généralement inférieure à  $100 \text{ meV}$  et celle d'une molécule supérieure à  $100 \text{ meV}$ . Néanmoins, des clusters dont les dimensions sont proches de celles d'une molécule peuvent avoir des énergies de charge comparables. A partir de cette valeur minimum de l'énergie de charge, il est possible que le nano-objet situé dans le gap soit un cluster d'or de taille nanométrique ou une molécule. En plus des quatre pics décrits précédemment, il en apparaît un cinquième à  $13 \text{ mV}$ . Ces pics sont généralement associés à des états excités du système, mais une fois encore, il est difficile de conclure sans le diagramme de stabilité de charges.

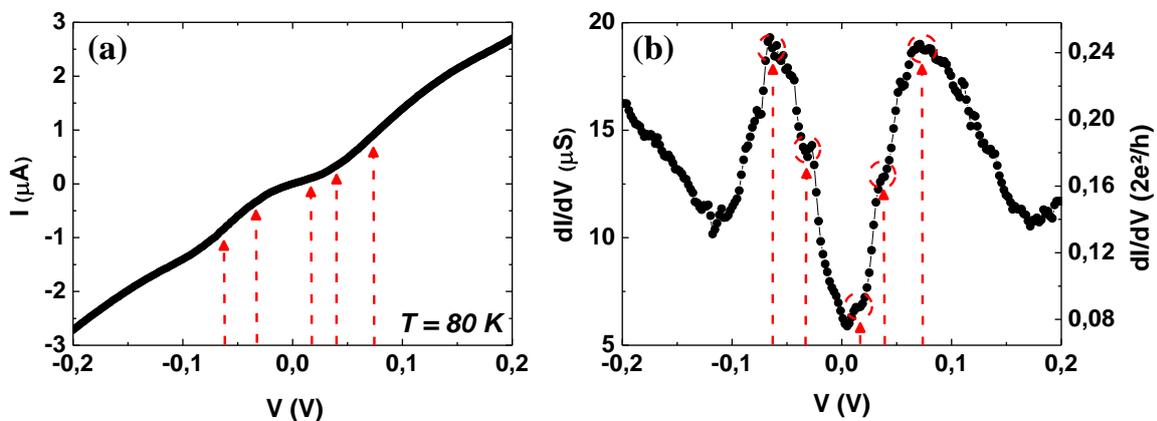


Figure V-5 : (a) Caractéristiques  $I(V)$  et (b)  $dI/dV(V)$  de l'échantillon GAP-100329-2/55e à 80 K. Les positions des pics de conductance sont repérées par les flèches pointillées rouges sur les figures a et b.

V.2.2.2. Echantillon GAP-100421/44g

Les caractéristiques de transport du second échantillon décrit dans cette partie peuvent être également assimilables au régime de blocage de Coulomb. La *Figure V-6-a* présente une caractéristique  $I(V)$  très asymétrique et irrégulière avec des ruptures de pente, mesurée à 11 K. Ces ruptures de pentes apparaissent sur la courbe  $dI/dV(V)$  (*Figure V-6-b*) sous la forme de quatre pics à  $V = (-205 \text{ mV}, 30 \text{ mV}, 148 \text{ mV}, 430 \text{ mV})$ . Les trois pics à  $V = (-205 \text{ mV}, 148 \text{ mV}, 430 \text{ mV})$  peuvent être identifiés comme position des tensions de seuil. Entre les deux premiers pics apparaît une large zone de blocage où la conduction est supprimée. Ces valeurs de tension de seuil donnent une valeur minimum de l'énergie de charge du système  $E_c = 350 \text{ meV}$ . Une énergie de charge aussi élevée sera plutôt attribuée à la présence d'une molécule dans le nanogap. Le quatrième pic à 30 mV peut être attribué à un état excité du système. Contrairement à l'échantillon décrit précédemment, la courbe  $dI/dV(V)$  est très asymétrique aussi bien en terme de position que d'amplitude des pics.

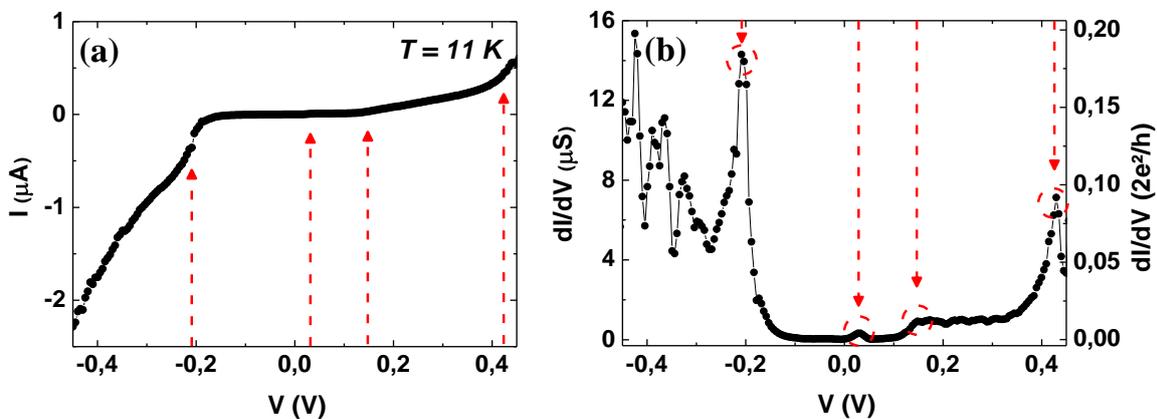


Figure V-6 : (a) Caractéristiques  $I(V)$  et (b)  $dI/dV(V)$  de l'échantillon GAP-090421/44g à 11K. Les positions des pics de conductance sont repérées par les flèches pointillées rouges sur les figures a et b.

V.2.2.3. Echantillon GAP-100329-2/45a

La *Figure V-7* présente les caractéristiques électriques de l'échantillon GAP-100329-2/45a. Cet échantillon montre également une suppression du courant à tension nulle, pouvant être attribuée à des effets de blocage de Coulomb. A la différence des deux échantillons décrits précédemment, la courbe de conductance différentielle (*Figure V-7-b*) ne présente pas de pics. Leur absence, certainement due à une tension de polarisation trop faible, exclut une estimation directe de l'énergie de charge du système.

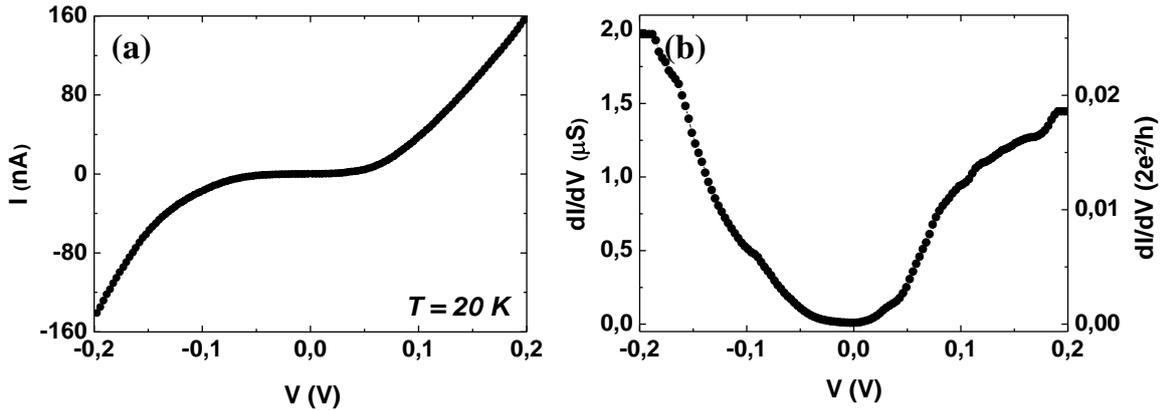


Figure V-7 : (a) Caractéristiques  $I(V)$  et (b)  $dI/dV(V)$  de l'échantillon GAP-100329-2/45a à 20K.

### V.2.3. Augmentation de conductivité à tension nulle (ZBE)

Lors des caractérisations électriques à basse température, deux échantillons ont manifesté une augmentation de conductance à tension nulle ou ZBE. Les *Figure V-8-a et Figure V-8-b* montrent l'évolution en température des courbes de conductance différentielles de ces deux échantillons, respectivement nommés GAP-090814/46g et GAP-090814/55b.

Le premier échantillon en *Figure V-8-a* comporte une diminution brusque de l'amplitude du pic de l'ordre de 24  $\mu\text{S}$ , entre 16 K et 20 K. A cette brusque diminution, s'associe une modification du fond de conductance parabolique. D'autres modifications de ce type interviennent entre 45 K et 50 K puis, entre 65 K et 70 K. Les courbes  $dI/dV$  de cet échantillon peuvent alors être réparties en quatre groupes : de 12 K à 15 K, de 20 K à 45 K et de 50 K à 65K et 70 K. Entre 20 K et 45K, nous voyons que l'amplitude du pic diminue lorsque la température augmente. C'est pourquoi nous avons classé cet échantillon dans la catégorie ZBE.

Le second échantillon en *Figure V-8-b* comporte également une diminution brusque de l'amplitude du pic à tension nulle de l'ordre de 15  $\mu\text{S}$ , entre 35 K et 40 K. Cette diminution est associée à une modification du fond parabolique pour les polarisations positives. Les caractéristiques  $dI/dV(V)$  peuvent être classées en deux groupes : de 12 K à 40 K et de 45 K à 60 K. Pour ces deux groupes de caractéristiques, nous observons que l'amplitude de la résonance diminue lorsque la température augmente. C'est la raison pour laquelle cet échantillon appartient à la catégorie ZBE.

Les évolutions de conductance brusques et irréversibles de ces deux échantillons, au cours de la remontée en température, ne sont pas dues exclusivement à la température mais peuvent être associées à une modification du système.

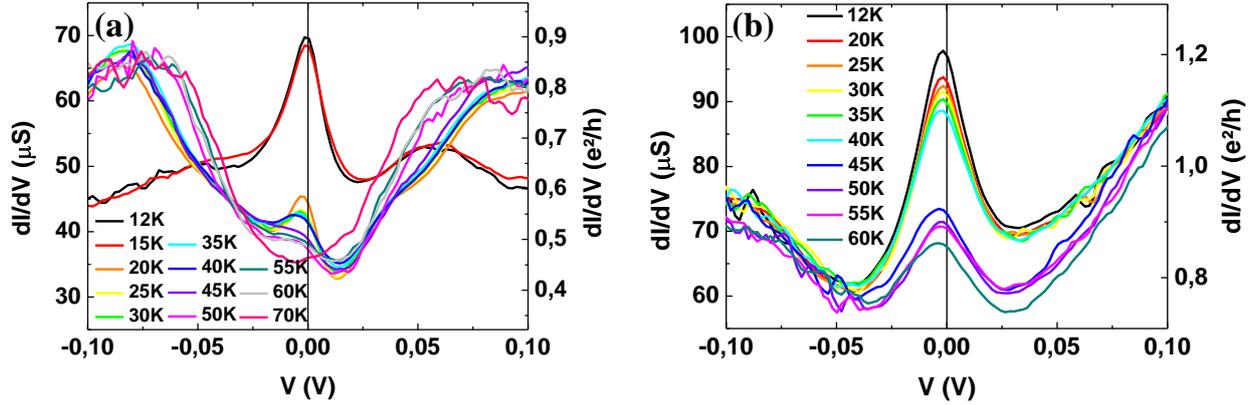


Figure V-8 : Evolution en température de la conductance différentielle de l'échantillon (a) GAP-090814/46g de 12 K à 70 K, (b) GAP-090814/55b de 12 K à 60 K.

Ces caractéristiques  $dI/dV(V)$  rappellent fortement celles obtenues par d'autres groupes<sup>[HOU05],[MAN09]</sup> pour des nanogaps présentant de l'effet Kondo. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1 (§ I.4.3.3, p. 47), il est possible d'extraire la température Kondo  $T_K$  à partir de l'évolution du pic de conductance à tension nulle en fonction de la température  $G(0)(T)$ . L'évolution de  $G(0)(T)$  est prévue par la formule empirique de Goldhaber-Gordon<sup>[GOL98]</sup> (équation (V-1)). A cette expression, il faut ajouter un autre paramètre expérimental  $G_{el}$ . Ce paramètre indépendant de la température représente le fond de conductance parabolique, en l'absence d'effet Kondo.

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

Nous avons réalisé un ajustement de nos données expérimentales pour ces deux échantillons avec l'équation (V-1). Pour l'échantillon GAP-090814/55b (Figure V-8-b), cet ajustement a été effectué séparément pour les deux groupes de caractéristiques  $dI/dV(V)$ . Le meilleur ajustement pour le premier groupe est représenté par la courbe rouge en Figure V-9-a. Cet ajustement a été effectué en fixant le paramètre  $s$  à 0,22, valeur attendue pour une impureté de spin  $1/2$ . Les trois autres paramètres  $T_K$ ,  $G_0$  et  $G_{el}$  ont été laissés libres. Les paramètres d'ajustement obtenus sont :

$$\begin{aligned} G_0 &= 32,8 \mu S \\ G_{el} &= 69,9 \mu S \\ T_K &= 58,9 K \end{aligned}$$

Il apparaît que nos données expérimentales sont en accord avec l'équation (V-1). Le paramètre  $G_{el}$  est en accord avec la valeur  $G = 66,5 \mu S$  obtenue par ajustement du fond parabolique. Nous obtenons alors sans ambiguïté une température de Kondo  $T_K = 59 K$ .

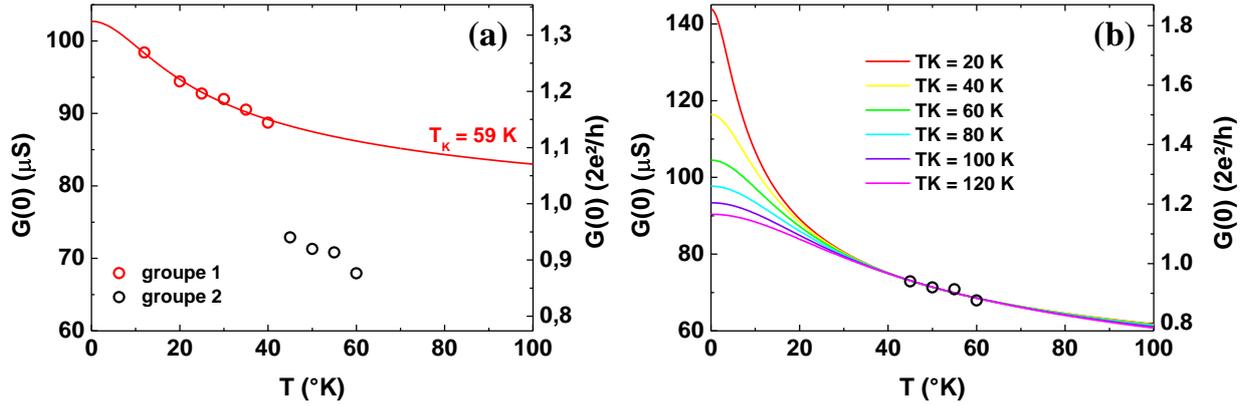


Figure V-9 : Conductance à 0 V en fonction de la température pour l'échantillon GAP-090814/55b. (a) Les cercles ouverts correspondent aux données expérimentales, la ligne continue rouge correspond au meilleur ajustement pour le premier groupe de courbes (b) Les cercles ouverts correspondent aux données expérimentales du second groupe de courbes, les lignes continues colorées correspondent aux meilleurs ajustements obtenus pour différentes températures de Kondo.

La Figure V-9-b présente les meilleurs ajustements obtenus pour le second groupe de caractéristiques, pour différentes valeurs de température de Kondo. Pour ces ajustements, les paramètres  $s$  et  $T_K$  ont été fixés et  $G_0$  et  $G_{el}$  ont été laissés libres. La Figure V-9-b montre que sans données expérimentales dans la gamme 0 K - 15 K, il est impossible de déterminer la température de Kondo pour le second groupe par la formule empirique de Goldhaber-Gordon. Nous nous sommes heurtés au même problème pour l'ajustement des données de l'échantillon GAP-090814/46g. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure V-8-a, une évolution brusque de la conduction ayant lieu entre 15 K et 20 K il n'est pas possible d'obtenir un seul ajustement pour les deux groupes de courbes de cet échantillon.

Pour le premier groupe, les données expérimentales sont en accord avec le modèle de Goldhaber-Gordon, ce qui conforte l'hypothèse de l'effet de Kondo. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il est possible de confirmer le résultat obtenu à partir de l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de conductance, notée  $FWHM$ <sup>[NAG02]</sup> :

$$FWHM = \frac{2}{e} \sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (V-2)$$

L'évolution de la largeur du pic à mi-hauteur en fonction de la température pour le premier groupe est présentée sur la Figure V-10. Cette largeur est obtenue à partir des courbes de la Figure V-8-b, par ajustement numérique. Le meilleur ajustement de nos données par l'équation (V-2) correspond à la courbe de couleur magenta sur la Figure V-10. Cet ajustement qui donne une température Kondo  $T_K = 99$  K n'est pas satisfaisant. Sur cette même figure, nous avons tracé l'évolution de la largeur à mi-hauteur pour la température

Kondo obtenue précédemment  $T_K = 59$  K (courbe de couleur verte). On observe que l'évolution de nos points expérimentaux est encore plus éloignée de celle prédite par l'équation (V-2). Mangin et collaborateurs<sup>[MAN09-d]</sup> parviennent à un meilleur ajustement en introduisant un pré-facteur à ce modèle. Ce pré-facteur nommé  $p$  est laissé libre. Le meilleur ajustement représenté par la courbe noire, offre cette fois-ci un bon accord avec nos données expérimentales. Néanmoins, nous obtenons une température Kondo  $T_K = 131$  K. Cette valeur est le double de la température obtenue lors de l'ajustement avec la relation de Goldhaber-Gordon. Les pics de nos données sont trop larges pour être uniquement dus à l'effet Kondo. Une explication possible de l'élargissement des pics peut être la présence d'une résonance de type Fano<sup>[BEA11]</sup>, résultant d'interférences quantiques entre le processus Kondo et le processus non Kondo. L'ajustement des données avec le modèle de résonance Fano n'a pas donné de résultats concluants.

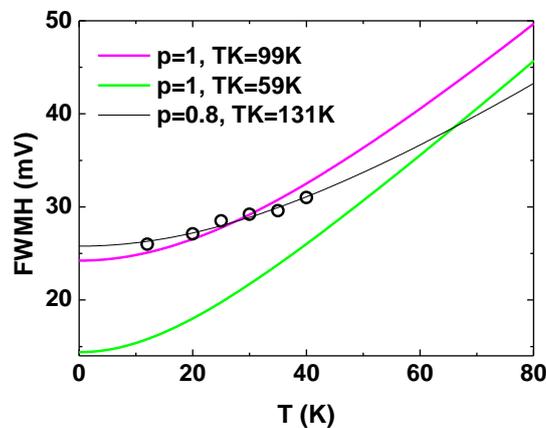


Figure V-10 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic Kondo en fonction de la température. Les cercles noirs correspondent aux données expérimentales du premier groupe. Les lignes continues colorées correspondent aux ajustements.

La température Kondo dépend de la taille de l'objet piégé dans le nanogap. Ainsi, plus l'objet est petit, plus elle est importante. Pour des agrégats d'or, la littérature fait état de températures situées dans la gamme 5-15 K (chapitre 1, § I.4.3.3, p. 47). En considérant que la température Kondo de cet échantillon est supérieure à  $T_K = 59$  K, il est probable que l'objet piégé dans le nanogap soit une molécule.

#### V.2.4. Anomalie de conductance à tension nulle (ZBA)

Parmi les échantillons caractérisés à basse température, trois présentent une forte diminution de conduction à tension nulle. Ce phénomène couramment observé dans les caractéristiques électriques de jonctions tunnel, n'a jamais été reporté pour les nanogaps. Il apparaît dans la littérature sous le nom d'anomalie de conductance à tension nulle ou ZBA (de l'anglais Zero Bias Anomaly). L'évolution en température des caractéristiques  $dI/dV(V)$  de deux échantillons sont tracées en *Figure V-11-a* et *Figure V-11-c*. Ces deux échantillons qui affichent des niveaux de conductance différents (17  $\mu\text{S}$  contre 400  $\mu\text{S}$  à 200mV) semblent présenter une évolution en température relativement similaire. A partir de la *Figure V-11-c*, on observe que la ZBA commence à apparaître en dessous de 35 K.

Afin d'y voir plus clair sur l'origine de cette anomalie, nous avons analysé les courbes dérivées de la conductance dynamique  $d^2I/dV^2(V)$  (*Figure V-11-b* et *Figure V-11-d*). Pour l'échantillon *GAP-090421/44f* (*Figure V-11-b*), quatre pics symétriques en tension apparaissent clairement à 11 K, aux tensions  $V = \pm 15$  mV et  $V = \pm 35$  mV. On retrouve les deux pics à  $V = \pm 15$  mV sur les deux autres échantillons. Malheureusement, les courbes de ces deux échantillons sont trop bruitées pour identifier la présence ou non d'autres pics. L'apparition de pics dans ces caractéristiques peut être associée à des mécanismes de transport inélastiques, leurs positions correspondant aux énergies d'excitation qui leur sont associées<sup>[HIP02],[SON11]</sup>. Ces mécanismes de transport inélastiques peuvent provenir aussi bien des électrodes (excitation de phonons) que d'objets adsorbés dans le nanogap. Ces courbes sont couramment appelées spectres de conductance tunnel inélastiques ou IETS (pour Inelastic Electron Tunneling Spectra).

Dans le cas présent, l'existence de seulement deux pics à de très faibles énergies fait penser à des excitations de phonons. Néanmoins, les énergies de 15 meV et 35 meV obtenues ne sont pas en accord avec les valeurs extraites de la littérature (*Tableau V-1*). Il apparaît alors difficile de statuer sur l'origine de ces excitations.

Auteur	Modes de vibration			
	Transverse		Longitudinal	
	meV	cm <sup>-1</sup>	meV	cm <sup>-1</sup>
[AGR02]	10	81	18	145
[TSU10]	8	65	22	177

Tableau V-1 : Energies d'excitation de phonons extraites de la littérature.

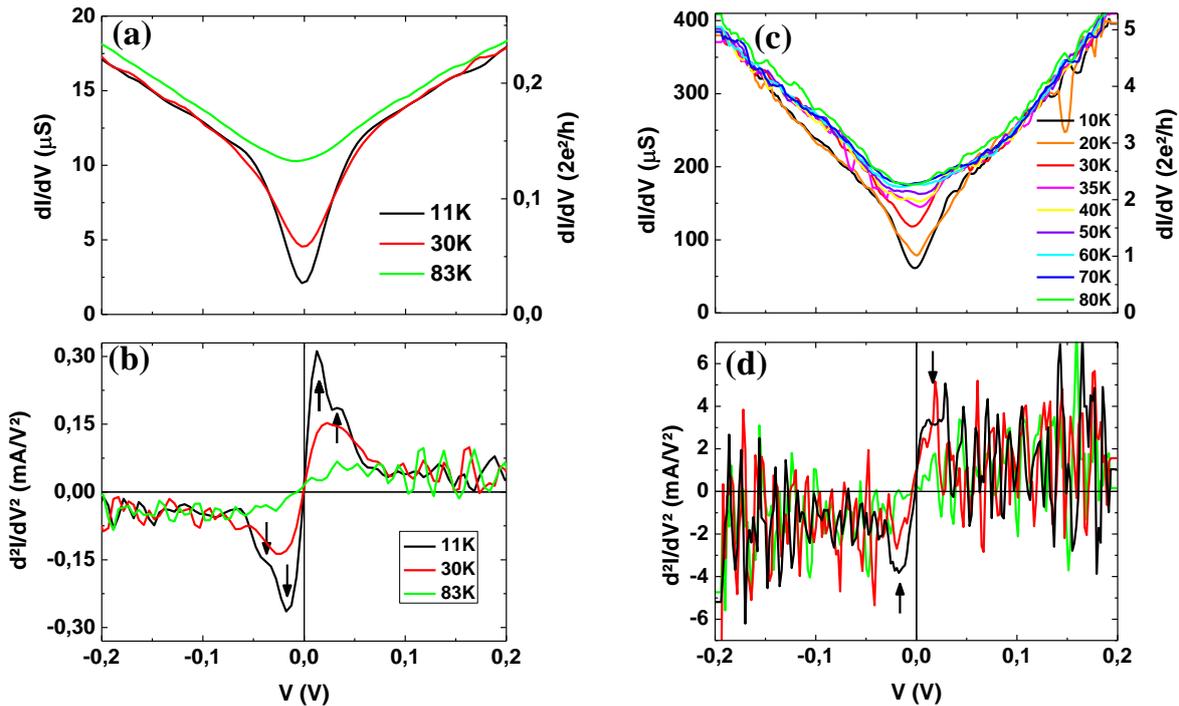


Figure V-11 : (a) et (b) Caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$  de l'échantillon GAP-090421/44f à 11 K, 30K et 83K. (c) et (d) Caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$  de l'échantillon GAP-090814/45b de 10K à 80K. Les flèches noires symbolisent les positions de chaque pic.

### V.2.5. Anomalie de conductance à tension nulle asymétrique (AZBA)

La Figure V-12 montre les propriétés de transport à 20 K de deux nanogaps dont les courbes  $dI/dV(V)$ , asymétriques en tension, comportent une anomalie de conductance à tension nulle. Les caractéristiques courant-tension en figures (a) et (d) sont les résultats de moyennes effectuées sur 44  $I(V)$ , mesurées sur une durée d'une heure à raison d'une acquisition toutes les 60 secondes. Comme pour les échantillons de la catégorie ZBA (§V.2.4), nous avons tracé et étudié les caractéristiques  $d^2I/dV^2(V)$ , couramment appelées spectres de conductance tunnel inélastiques (ou IETS). Les dérivées premières  $dI/dV(V)$  et secondes  $d^2I/dV^2(V)$  sont obtenues directement par différenciation numérique des  $I(V)$  moyennes. Deux autres échantillons (GAP-090421/54c et GAP-090814/44e) ont montré des courbes de conductance différentielles de formes similaires. Pour ces échantillons, une seule  $I(V)$  a été acquise par température ce qui donne lieu à des courbes  $d^2I/dV^2(V)$  trop bruitées pour conclure sur la présence de pics. Les courbes  $d^2I/dV^2(V)$  en Figure V-12-c et Figure V-12-f présentent plusieurs pics non symétriques en tension, indiqués par les flèches noires. Pour le premier nanogap (échantillon 33b, Figure V-12-c), on observe six pics d'énergies respectives -140 mV, - 58 mV, - 8 mV, 31 mV, 68 mV et 155 mV. Le fait que la courbe soit décalée vers les tensions positives n'est pas dû à un effet d'offset de mesure. Pour le second nanogap (échantillon 55a en Figure V-12-f), on observe sept pics d'énergies respectives -145 mV, -58 mV, - 8 mV, 13 mV, 33 mV, 82 mV et 155 mV.

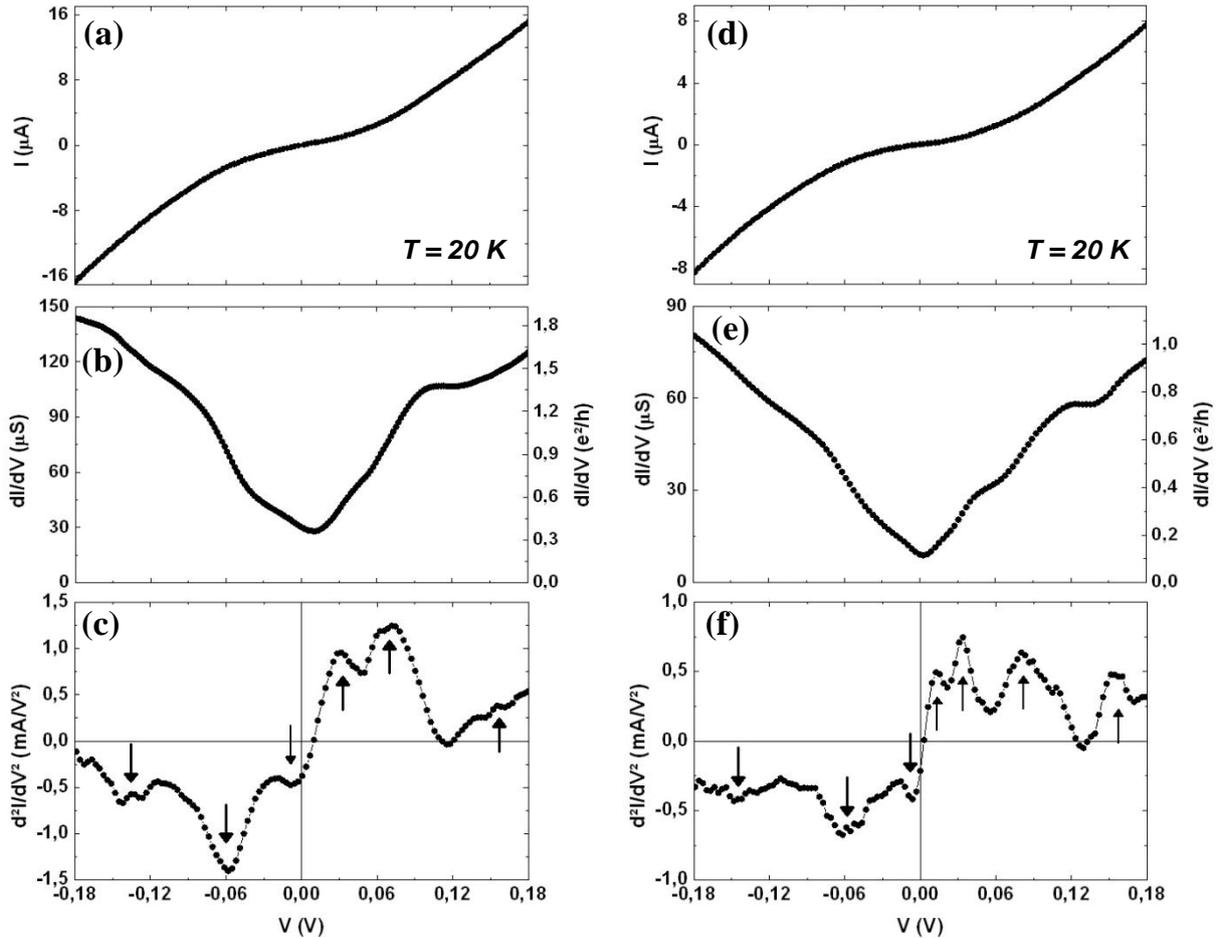


Figure V-12 : Propriétés de transport à 20K des échantillons [a-c] GAP-100329-2 / 33b et [d-f] GAP-100329-2 / 55a. (a,d) caractéristique  $I(V)$ . (b,e) Courbes de conductance différentielle  $dI/dV(V)$ . (c,f) Courbes  $d^2I/dV^2(V)$ . Les flèches noires symbolisent les positions de chaque pic.

L'apparition de pics dans les caractéristiques  $d^2I/dV^2(V)$  peut être associée à des mécanismes de transport inélastiques, pouvant provenir des électrodes mais aussi d'objets adsorbés dans le nanogap. Les positions des pics pourraient alors correspondre aux énergies d'excitation de phonons dans les électrodes ou de modes vibrationnels localisés de molécules.

L'échantillon GAP-100329-2/55a (Figure V-12-f) présente, entre autres, deux pics à des énergies respectives + 13 meV et + 33 meV. Ces valeurs ne sont pas sans rappeler les énergies des pics + 15 meV et + 35 meV, obtenues pour les échantillons dont la conductance différentielle présente une ZBA. Il n'est pas exclu que ces pics soient de même origine. D'autre part, le pic à - 8 meV apparaissant sur les deux échantillons est compatible avec l'énergie d'excitation du mode de phonon transverse (Tableau V-1).

La présence des autres pics dans les spectres IETS de ces deux échantillons sont probablement issus des effets de transport au sein d'une ou plusieurs molécules piégées dans le nanogap. Aucune molécule n'ayant été déposée volontairement, ce pourrait être des molécules présentes dans l'air ( $O_2$ ,  $N_2$ ,...), de la glace (condensation lors de l'ouverture du cryostat) ou des polymères provenant du procédé de fabrication. Le Tableau V-2 donne les

énergies vibrationnelles de quelques molécules simples et de la glace, issues de la littérature. Il apparaît que les énergies correspondant aux modes de vibrations de molécules diatomiques comme O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> ne sont pas compatibles avec nos résultats. Bien qu'appartenant à la gamme d'énergie de nos spectres, les énergies vibrationnelles de la glace ne correspondent pas non plus à nos résultats. L'hypothèse la plus plausible reste celle de la présence de polymères issus de la fabrication des nanofils. Un premier argument dans ce sens est le fait que nous ne sommes pas en mesure de nettoyer ces polymères par plasma oxygène en fin de fabrication, étape pourtant systématisée par de nombreux groupes. De plus, d'après les observations faites dans la littérature, certains modes vibrationnels associés aux liaisons C-C, C-H et C-O mais aussi aux groupes CH<sub>x</sub> ont des énergies suffisamment faibles pour apparaître dans nos mesures de transport. Le fait que les spectres des deux échantillons présentent quatre pics à des énergies identiques (- 145 meV, - 58 meV, -8 meV et + 155 meV) laisse à penser que nous sommes en présence d'objets similaires.

Molécule	Mode vibrationnel		Mode rotationnel	
	cm <sup>-1</sup>	meV	cm <sup>-1</sup>	meV
<i>glace</i> <sup>[WAN10]</sup>	65	8	560	69
	229	28	560	69
	229	28	560	69
O <sub>2</sub> <sup>[1],[HUA10]</sup>	1556	192	-	-
N <sub>2</sub> <sup>[1]</sup>	2330	288	-	-
CO <sub>2</sub> <sup>[1]</sup>	1388	172	-	-
	667	82	-	-
	2349	291	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>[1]</sup>	3657	453	-	-
	1595	197	-	-
	3756	465	-	-

Tableau V-2 : Modes de vibrations de quelques molécules simples.

### V.3. Etude des fluctuations de résistance

Comme d'autres auteurs<sup>[STR06],[ONE07]</sup>, nous avons constaté au cours de ce travail de thèse que les nanogaps entre électrodes d'or sont instables à température ambiante. Cette instabilité, due à la forte mobilité des atomes d'or, peut être critique puisqu'elle conduit à l'élargissement du nanogap. Dans ce contexte, nous avons voulu étudier la stabilité des nanogaps sur une large gamme de températures. Pour cela, nous avons procédé à des mesures de résistances dans le temps  $R(t)$ . Une tension constante est appliquée à l'échantillon et une mesure de résistance est opérée toutes les secondes. Ce type de mesures a été réalisé sur une dizaine d'échantillons, après leurs caractérisations  $I(V)$  en température. La *Figure V-13* présente des mesures réalisées aux alentours de 10 K à 100 mV pour des échantillons comportant des niveaux de résistances différents. D'autres mesures ont été faites à 30 K et 80 K, à des tensions de 10 mV et 200 mV. Ces mesures qui ne sont pas montrées ici montrent des comportements similaires. D'après la *Figure V-13*, nous constatons que quel que soit le niveau de conductance et la forme des courbes de conductance différentielle, tous les échantillons présentent des fluctuations de résistance. Trois types de fluctuations peuvent être distingués. Dans un premier temps, on observe des sauts de résistance irréversibles. Pour une même mesure, ces sauts qui sont représentés par des flèches rouges ont des amplitudes variées. Le second type de fluctuations consiste en une oscillation de la résistance entre deux

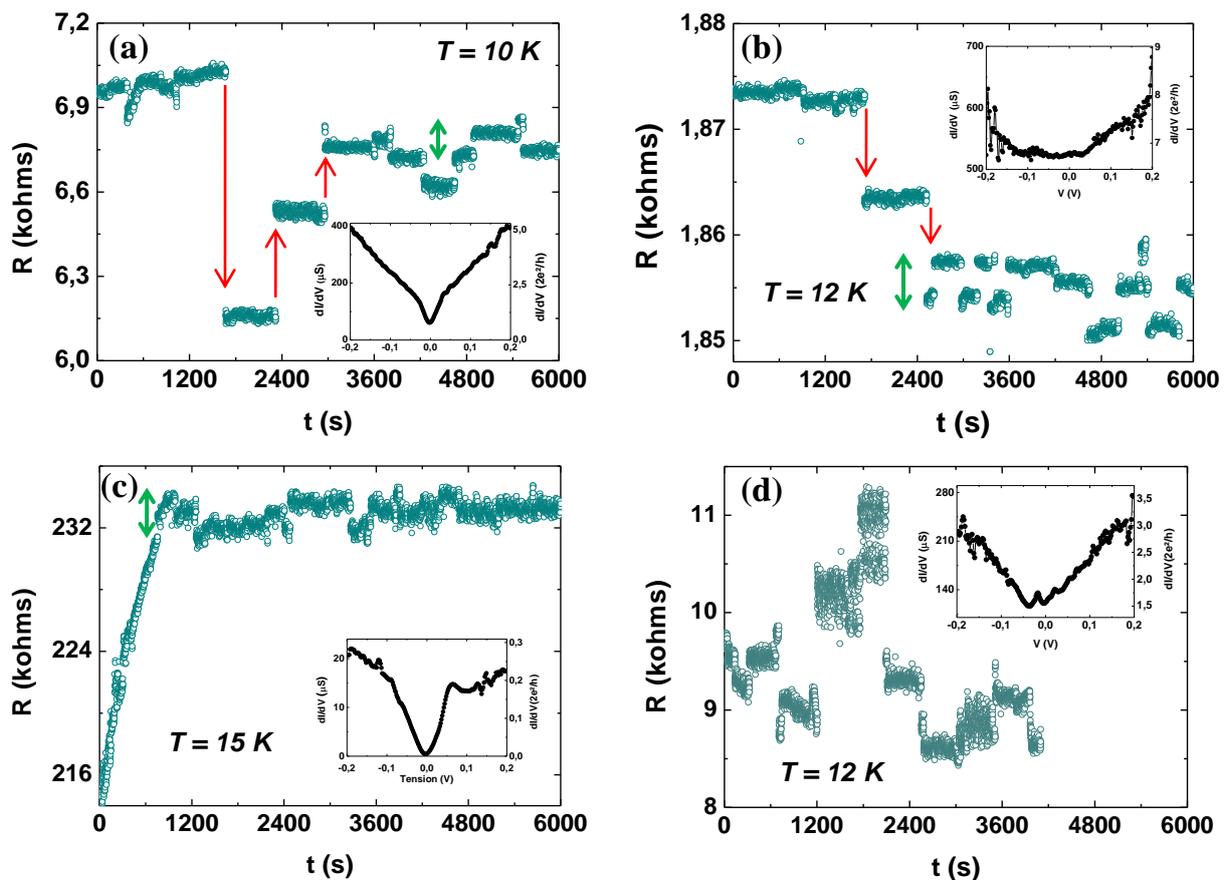


Figure V-13 : Caractéristiques  $R(t)$  des échantillons (a) GAP-090814-45b, (b) GAP-090814-63g, (c) GAP-090814-54c et (d) GAP-090814-43e. Inset : Courbes de conductance différentielles mesurées lors de la caractérisation en température.

états (doubles flèches vertes). Finalement, nous constatons la présence de bruit dans ces données. A partir de la *Figure V-13-d*, nous observons clairement que l'amplitude du bruit change lorsque la résistance du dispositif évolue. Il apparaît alors que ce bruit est d'origine intrinsèque puisqu'il est lié l'évolution de la résistance du dispositif.

Pour aller plus loin dans l'étude de ces fluctuations, nous avons répété des mesures de  $R(t)$  à 100 mV, ponctuées de caractérisations courant-tension. Les caractéristiques  $I(V)$  sont alors acquises toutes les 60 secondes de  $-0,2$  V à  $+0,2$  V. Chaque  $R(t)$  est acquise sur une durée d'une heure, donnant lieu à 44  $I(V)$ . Ces mesures sont réalisées à des températures variant de 20 K à 300 K, par pas de 10 K. Dans la suite de cette section, nous présentons les résultats obtenus pour deux échantillons ayant subi une procédure d'électromigration à 80 K.

### V.3.1. Echantillon GAP-100329-2/33b

Les propriétés de transport à 20 K de cet échantillon ont été abordées au § V.2.5 p. 140. Nous avons vu que les courbes de conductance différentielle comportent une anomalie de conduction à tension nulle asymétrique, que nous avons nommée AZBA (assymetric zero bias anomaly). L'étude du spectre de conductance tunnel inélastique révèle des pics, probablement dus à des effets de transport inélastiques au sein d'une molécule piégée dans le nanogap. La *Figure V-14* présente les mesures de fluctuation de résistance à 100 mV, effectuées entre 20 K à 300 K.

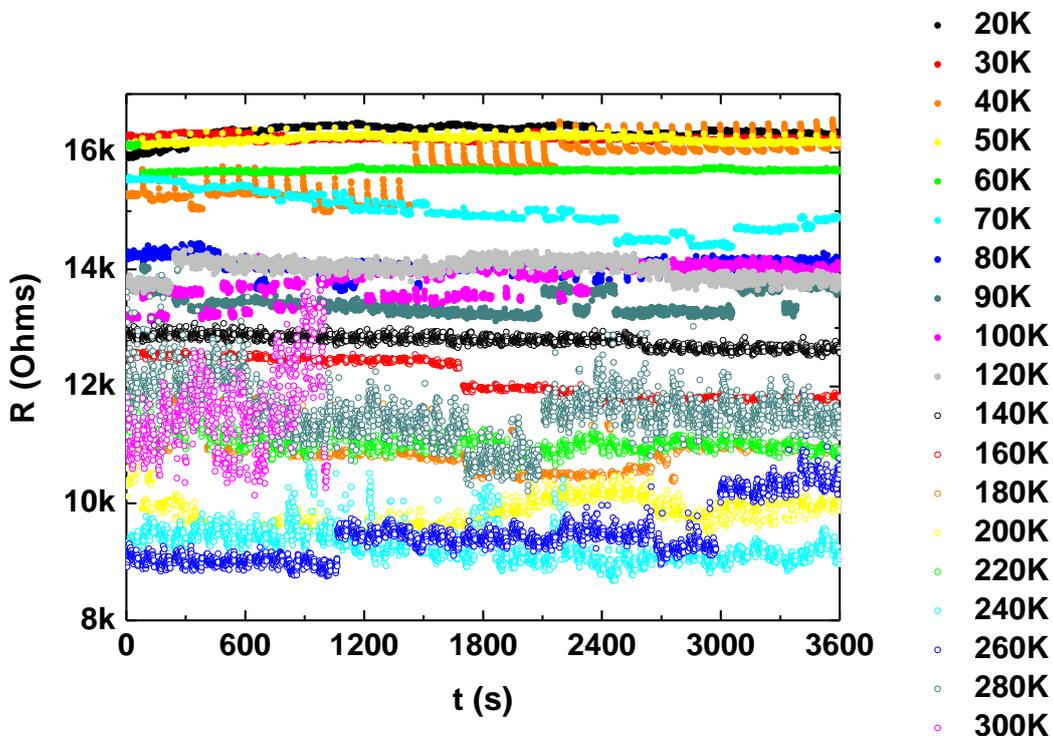


Figure V-14 : Mesures de résistances en fonction du temps de 20 K à 300 K pour l'échantillon GAP-100329-2/33b.

La résistance de l'échantillon évolue entre 9 k $\Omega$  et 17 k $\Omega$ . De même que pour les quatre échantillons présentés en introduction (*Figure V-13*), nous constatons la présence de fluctuations de résistance et de bruit, à chaque température de 20 K à 300 K. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous concentrerons sur l'étude de ces fluctuations à basse température.

Les mesures de résistances effectuées entre 20 K et 50 K sont présentées individuellement en *Figure V-15-[a-d]*. Pour chaque température, nous avons comparé manuellement les courbes de conductance différentielles entre elles. Cette étude nous a permis de corrélérer des modifications dans les caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$  aux sauts de résistance observés dans les mesures  $R(t)$ . Les *Figure V-15-[e-h]* présentent les moyennes des caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$ , obtenues par regroupement des caractéristiques identiques. Les fluctuations de résistance qui leur sont associées sont indiquées par un encadré pointillé de couleur identique.

Les caractéristiques électriques mesurées à 20 K (*Figure V-15-e*) peuvent être rassemblées en trois groupes. On observe une légère modification de conductance autour de 0 V. Ces modifications sont associées à des sauts de résistance de 200  $\Omega$  et 100  $\Omega$ . Aucune modification des caractéristiques  $d^2I/dV^2(V)$  ne peut être mise en évidence.

Les mesures  $R(t)$  à 30 K présentent quatre sauts de résistances de l'ordre de 100  $\Omega$ . Ces sauts sont corrélés avec une modification de conductance en polarisation négative, à partir de 120 mV (*Figure V-15-f*). On remarque que les caractéristiques  $dI/dV(V)$  sont identiques deux à deux et associées à deux niveaux de fluctuations bien distincts. Il n'y pas d'évolution nette des caractéristiques  $d^2I/dV^2(V)$ .

Les caractéristiques  $dI/dV(V)$  obtenues lors de l'étude à 40 K présentent de nombreux changements (*Figure V-15-g*). Le premier saut de résistance (courbes bleue et rouge) observé est associé à une forte diminution de conductance pour les polarisations négatives à partir de -100 mV. Cette diminution de conductance se répercute dans le spectre IETS par une translation de -15 mV du pic à -123 mV. Le second saut de résistance (courbes rouge et jaune) donne lieu à une légère augmentation de conductance autour de 0 V et une diminution en polarisation négative. Aucune répercussion sur le spectre IETS n'est observée. La transition entre les niveaux de résistance 3 et 4 (respectivement de couleur jaune et verte) est corrélée avec de fortes évolutions des conductances en polarisation positive et négative. L'augmentation de conductance pour les polarisations négatives est associée avec la disparition du pic à -137 mV dans la caractéristique  $d^2I/dV^2(V)$ . La diminution de conductance pour les polarisations positives donne lieu à une diminution d'amplitude du pic à 68 mV dans le spectre IETS. Le dernier saut (courbes verte et cyan) marque la réapparition du pic à -123 mV au sein du spectre IETS. La réapparition de ce pic est corrélée à une augmentation de conductance.

La caractérisation  $R(t)$  à 50K présente trois sauts de résistance, corrélés à de légères modifications de conductance autour de 0 V. Le spectre IETS ne présente pas d'évolution.

A 60 K, nous n'observons pas de saut de résistance. Les caractérisations électriques ne montrent pas de modifications. A 70K, nous notons une diminution de conductance en polarisation positive corrélée à une faible diminution d'amplitude du pic à 68 mV.

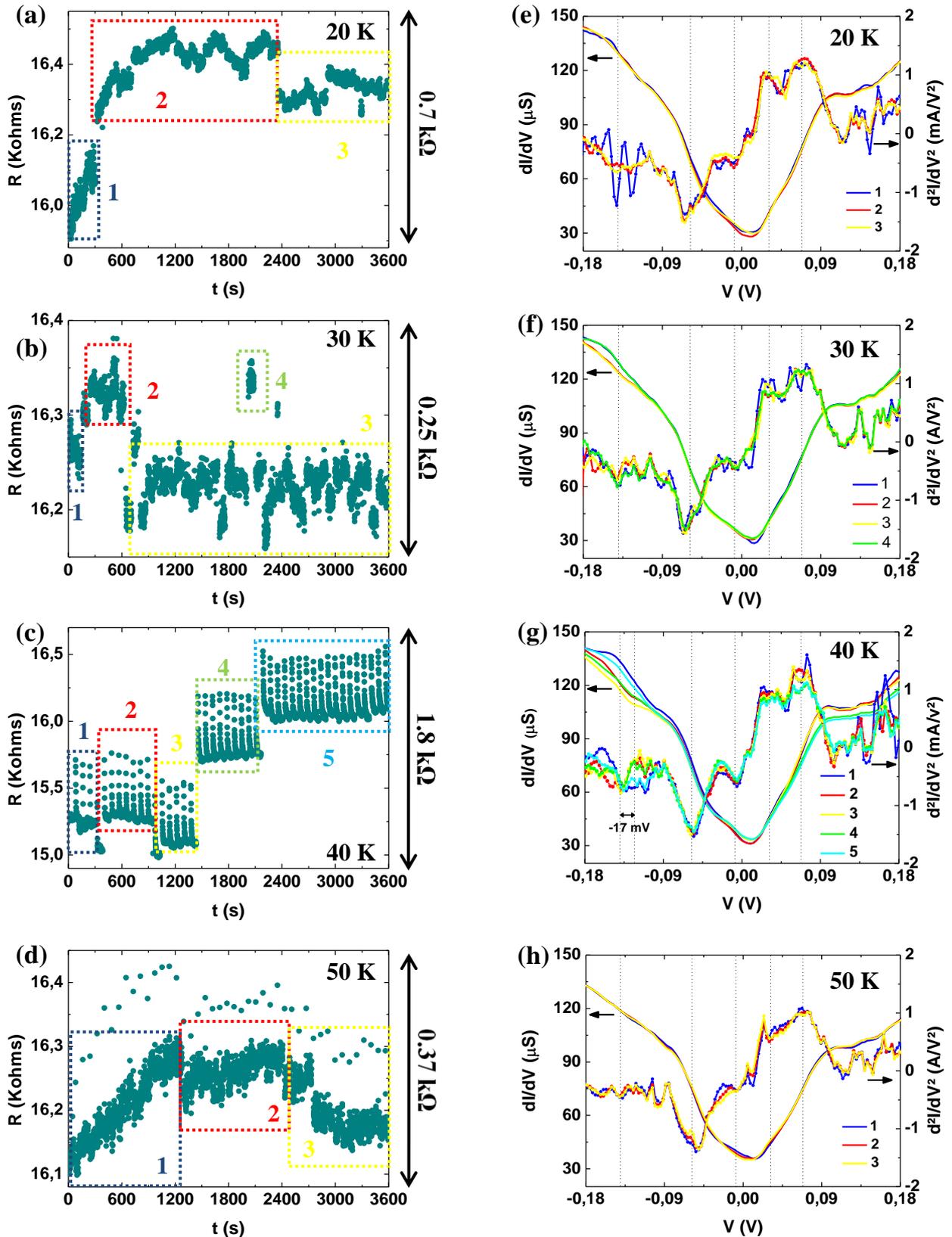


Figure V-15 : Etude des fluctuations de résistance de l'échantillon GAP-100329-2/33b. [a-d] mesures de résistance en fonction du temps entre 20 K et 50 K. [e-h] caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$  moyennes entre 20 K et 50 K. Les lignes pointillées indiquent la position de chacun des pics.

Les pics présents dans les caractéristiques  $d^2I/dV^2(V)$  disparaissent à partir de 80K. Toutefois les fluctuations demeurent, mais elles ne sont plus associées à des modifications des courbes de conductance différentielle entre 80 K et 100 K. Au-delà de 100 K, les caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$  sont trop bruitées pour être distinguées. Des observations analogues ont été faites pour l'échantillon GAP-100329-2/55a dont les propriétés de transport sont similaires.

Par comparaison entre les différentes caractéristiques électriques mesurées, nous avons pu établir une corrélation entre certaines fluctuations de résistance et de modifications des caractéristiques  $dI/dV(V)$  et  $d^2I/dV^2(V)$ . Seules les mesures réalisées à 40 K révèlent des changements au sein du spectre IETS : diminution d'amplitude, décalage et disparition de pics.

### V.3.2. Echantillon GAP-100329-2/45a

Les propriétés de transport à 20 K de cet échantillon ont été décrites au § V.2.2.3, p. 134. Nous avons vu que les courbes de conductance différentielle présentent une suppression du courant à tension nulle (ZBS), pouvant être attribuée à des effets de blocage de Coulomb, probablement au sein d'une molécule piégée dans le nanogap. La *Figure V-16* présente les mesures de fluctuation de résistance à 100 mV, effectuées entre 20 K à 200 K.

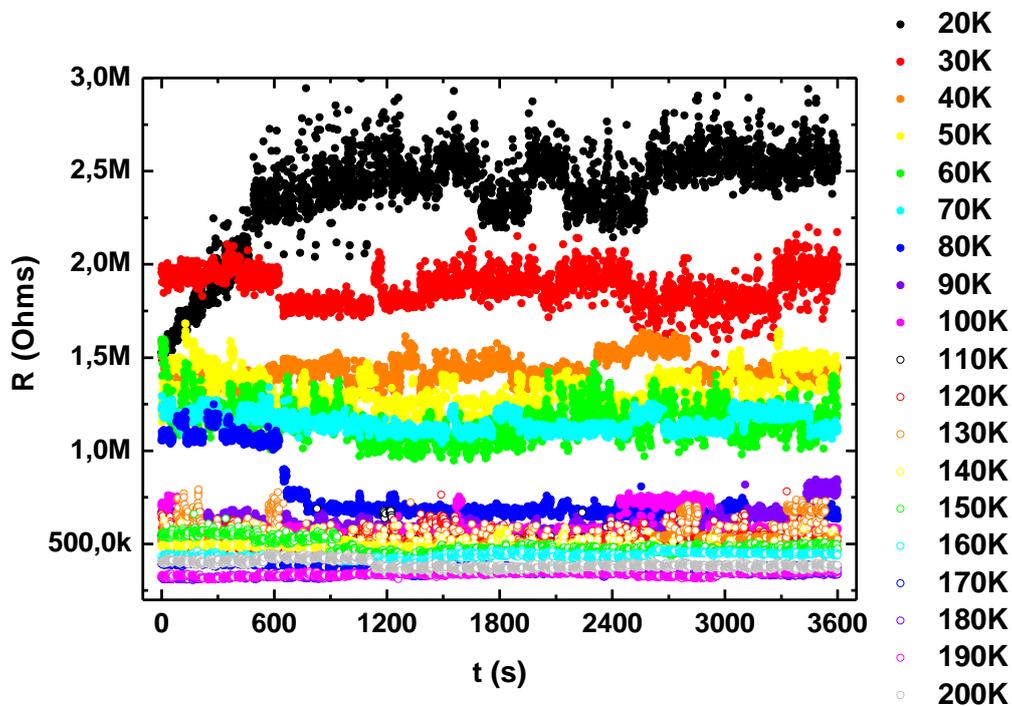


Figure V-16 : Mesures de résistance en fonction du temps de 20 K à 200 K pour l'échantillon GAP-100329-2/45a.

Cet échantillon présente un niveau de résistance plus élevé que celui analysé précédemment. Sa résistance évolue entre 300 k $\Omega$  et 2,5 M $\Omega$ . De même que pour tous les autres échantillons de cette section, les courbes  $R(t)$  de celui-ci comportent les trois niveaux de fluctuations de résistance décrit en introduction. La courbe  $R(t)$  mesurée à 30 K (courbe rouge de la *Figure V-16*) illustre bien le fait que l'amplitude du niveau de bruit change d'un niveau à l'autre. Les fluctuations de résistances sont présentes à chaque température entre 20 K et 200 K. Néanmoins, nous avons choisi de focaliser notre étude sur les caractérisations  $R(t)$  aux basses températures, pour lesquelles les fluctuations sont plus marquées.

Les *Figure V-17-[a-d]* exposent les mesures de résistances effectuées entre 20 K et 50 K. Les données de cet échantillon ont été traitées de la même façon que celles du GAP-100329-2/33b, décrit dans le paragraphe précédent. Pour chaque température, nous avons comparé manuellement les courbes de conductance différentielles entre elles. Cette étude nous a permis de corrélérer des modifications dans les caractéristiques  $dI/dV(V)$  aux sauts de résistance observés dans les mesures  $R(t)$ . Les caractéristiques  $d^2I/dV^2(V)$  très bruitées, n'ont pas pu être corrélées avec les mesures de résistance. Les *Figure V-17-[e-h]* présentent les  $dI/dV(V)$  obtenues en moyennant les courbes identiques. Les fluctuations de résistance qui leur sont associées sont indiquées par un encadré pointillé de même couleur.

Entre 20 K et 50 K, nous n'observons que de faibles modifications au sein des courbes de conductance différentielle à basse tension (*Figure V-17-[e-h]*). A plus haute tension, les courbes se superposent parfaitement. Les mêmes observations sont faites pour les mesures réalisées entre 50 K et 100 K. A partir de 110 K, les caractéristiques  $dI/dV(V)$  deviennent trop bruitées pour pouvoir être différenciées.

Pour tous les échantillons ayant fait l'objet de cette étude de stabilité, il arrive que les modifications de résistance se produisent consécutivement à la mesure de l' $I(V)$ . Il n'est donc pas exclu que cette mesure influe sur la stabilité du nanogap. De même, on peut s'interroger quant à l'influence de la tension appliquée lors de la mesure de résistance à 100 mV. L'étude fréquentielle des caractéristiques  $R(t)$  n'a pas donné de résultats, la fréquence d'échantillonnage étant trop faible.

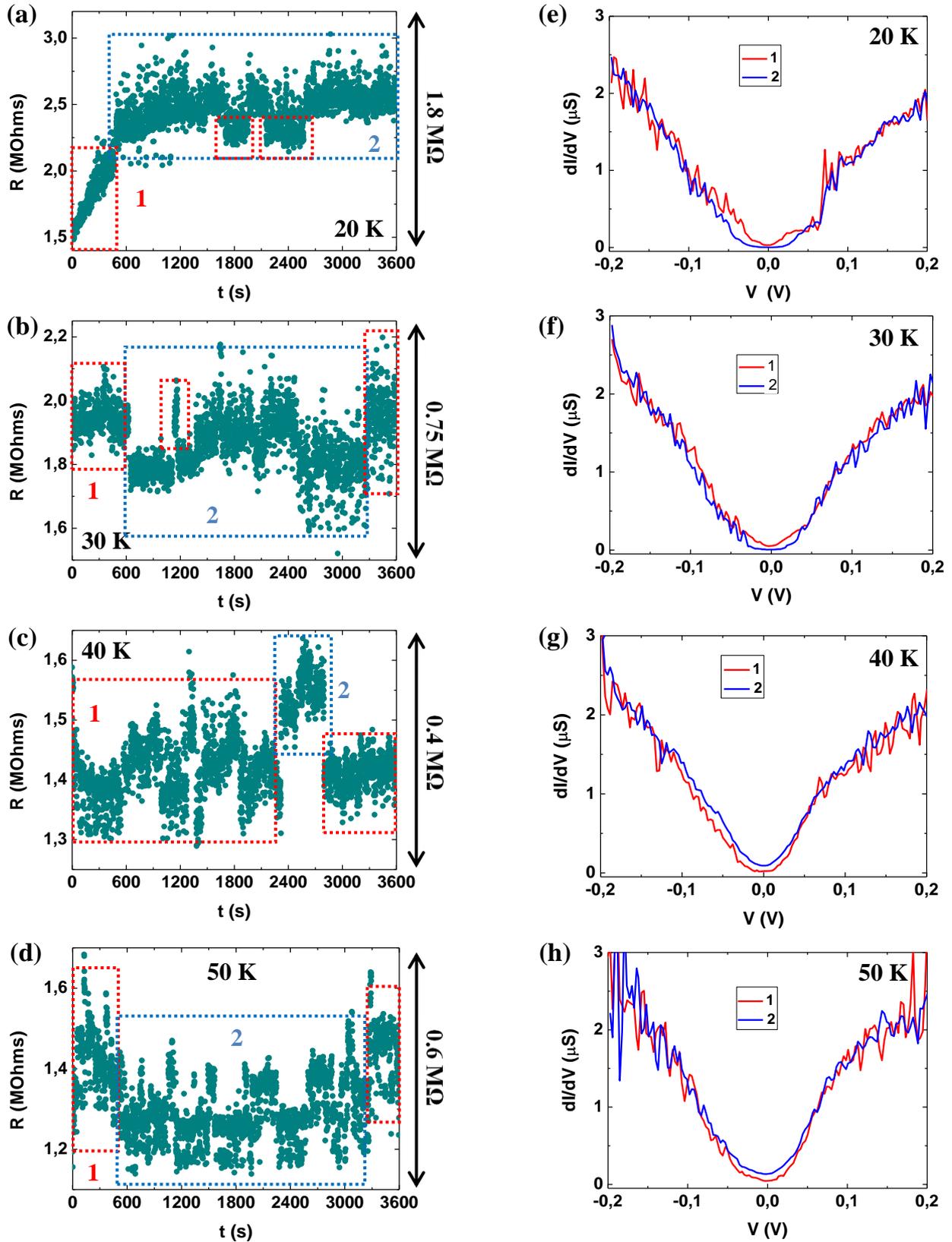


Figure V-17 : Etude des fluctuations de résistance de l'échantillon GAP-100329-2/45a. [a-d] mesures de résistance en fonction du temps entre 20 K et 50 K. [e-h] caractéristiques  $dI/dV(V)$  moyennes entre 20 K et 50 K.

#### **V.4. Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décrit différents comportements présentés par nos échantillons lors des caractérisations électriques à basse température. Parmi les échantillons caractérisés, aucun n'a montré un comportement purement parabolique, signature d'une conduction par effet tunnel direct. Les caractéristiques courant-tension et conductance différentielle-tension obtenues présentent des signatures particulières. Ces signatures sont similaires à celles attribuées dans la littérature à des effets de transport dans des nano-objets piégés dans le nanogap. Si l'on se réfère aux valeurs caractéristiques qui ont été extraites et comparées à la littérature, il semble que nos nanogaps renferment aussi bien des agrégats d'or (issus de la procédure d'électromigration) que des molécules. La présence de molécules est fortuite puisque nous n'en avons pas déposées volontairement. Deux types de pollution ont été envisagés : la présence d'eau sous forme de glace (condensation lors de l'ouverture du cryostat) et/ou de polymères issus des étapes de nanofabrication. L'analyse des spectres IETS de deux échantillons révèle que l'hypothèse la plus probable est la présence de polymères. Pour limiter ce problème, de nombreux groupes ont systématisé une étape de nettoyage par plasma oxygène en fin de fabrication. Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser cette étape par manque d'équipement. Nos résultats montrent néanmoins la difficulté à obtenir un nanogap "propre", exempt de toute contamination. C'est un aspect primordial à prendre en considération pour toute mesure destinée à caractériser un nano-objet unique.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté des mesures de résistance en fonction du temps. Ce type de mesures était initialement prévu pour l'étude de la stabilité des nanogaps "propres" entre électrodes d'or. N'ayant finalement pas obtenu ce type de nanogaps, ces mesures ont été réalisées sur des échantillons présentant des effets de transport associés à la présence d'agrégats et/ou de molécules. Les mesures temporelles de résistance ont montré des fluctuations. Dans certains cas, ces fluctuations peuvent être corrélées à des modifications plus ou moins importantes des courbes de conductance différentielle. Il est très probable que ces changements soient liés à une modification du couplage entre l'objet et les électrodes. Pour deux des échantillons étudiés, nous avons également observé des corrélations entre les fluctuations et des modifications de pics au sein du spectre IETS. Ne connaissant pas la nature exacte de l'objet situé dans le nanogap, il n'est pas possible d'aller plus loin dans l'analyse de ces données. Au-delà d'un simple bruit, ces fluctuations doivent être reliées à des fluctuations structurales à l'échelle atomique. Leur analyse est une voie prometteuse pour l'étude des systèmes à nano-objets uniques.

## Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la formation de nanogaps par électromigration, dans des films polycristallins et monocristallins. Nous avons élaboré un dispositif permettant d'imager leur formation, en temps réel, par Microscopie à Force Atomique (AFM). Cette étude, jamais réalisée auparavant, a permis d'apporter un éclairage nouveau la dynamique du processus dans les films polycristallins. En effet, il apparaît que l'essentiel des mouvements de matière se produit dans les premiers temps de l'électromigration. Ce résultat est tout à fait surprenant puisque, dans le même temps, la variation de résistance est relativement faible. La structure globale du dispositif est alors définie dans cette phase. L'étude AFM a également montré que l'électromigration se produit préférentiellement le long des joints de grains, ce qui confirme les observations faites par microscopie électronique en transmission<sup>[STR08]</sup>. Ainsi, la morphologie finale du nanogap et de ses configurations intermédiaires est directement liée à la microstructure initiale du nanofil. Ces résultats suggèrent qu'un meilleur contrôle de la microstructure est vraisemblablement la clé pour obtenir une meilleure reproductibilité de la morphologie et de la dynamique de formation des nanogaps.

Dans cette optique et pour la première fois, des nanogaps ont été élaborés par électromigration dans des films monocristallins. Nous avons ainsi montré que, malgré l'absence de joints de grains, il est tout à fait possible de former des nanogaps dans un matériau épitaxié. La dynamique de ce processus a également fait l'objet d'une étude AFM en temps réel. De même que pour les films polycristallins, nous avons constaté que l'essentiel des mouvements de matière se produit au début de la procédure. En revanche, la structure globale du dispositif défini dans cette phase est très reproductible. Malgré cela, la dynamique de formation des nanogaps reste, quant à elle, non reproductible d'un échantillon à l'autre. Il reste maintenant à savoir si l'on retrouve la reproductibilité de la forme globale à l'échelle du nanogap. Pour la première fois, nous avons mis en évidence une différenciation du processus d'électromigration entre les couches d'or et d'accroche. Ce phénomène semble spécifique aux matériaux monocristallins. Pour ce type de structure, il apparaît que les densités de courant critiques sont indépendantes de la largeur du nanofil. Cette tendance reste toutefois à confirmer. Plus largement, une étude approfondie de la dépendance de la densité de courant critique en fonction de la géométrie du nanofil pourrait permettre d'identifier les mécanismes d'électromigration (diffusion de surface, diffusion par les défauts).

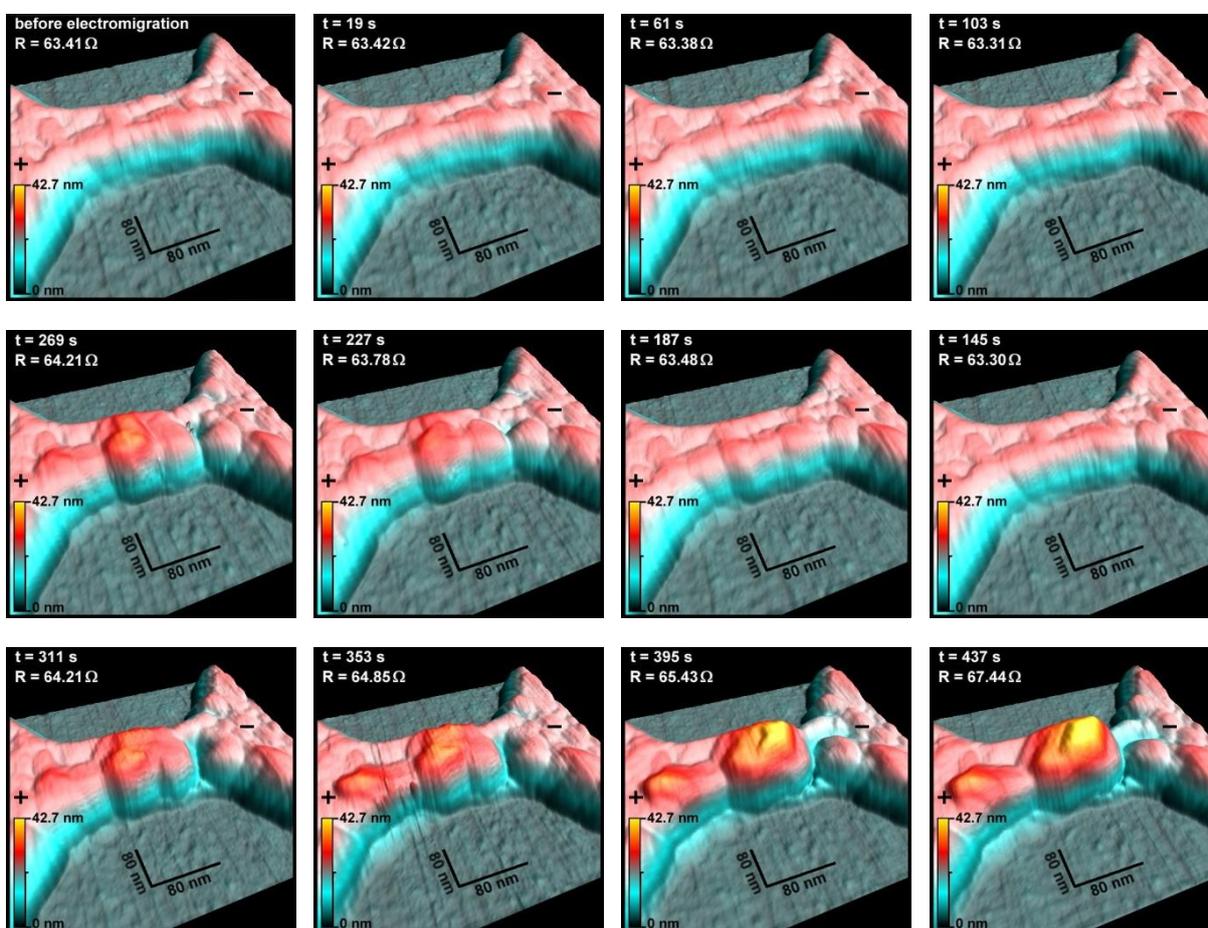
A l'issue de ce travail, de nombreuses questions restent ouvertes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer la baisse de résistance précédant les sauts, dans le second régime de la procédure. Ce phénomène observé pour les couches poly et monocristallines demeure inexpliqué. Il est également possible d'aller plus loin dans l'étude des mécanismes de l'électromigration en faisant varier la taille de grain des films polycristallins ou à l'extrême, en utilisant des matériaux amorphes.

Les propriétés de transport électronique des nanogaps élaborés à partir de films polycristallins, ont été caractérisées. Les caractéristiques obtenues présentent toutes des signatures particulières que nous avons attribuées à la présence d'objets dans le gap. Leur étude nous a permis de conclure que les nanogaps renferment aussi bien des agrégats d'or provenant de l'électromigration que des polymères issus du procédé de nanofabrication. Ce problème pourrait être limité avec une étape de nettoyage des échantillons par plasma oxygène en fin de fabrication. Nos résultats montrent la difficulté à obtenir un nanogap "propre", exempt de toute contamination. L'intégration de molécule dans des nanogaps "contaminés" pose problème puisqu'il n'est pas aisé de différencier leurs propriétés de transports de celles des contaminants. Une façon d'être sûr de mesurer les propriétés de transport de la molécule consiste à mesurer les propriétés de transport du nanogaps "vide" avant de l'insérer.

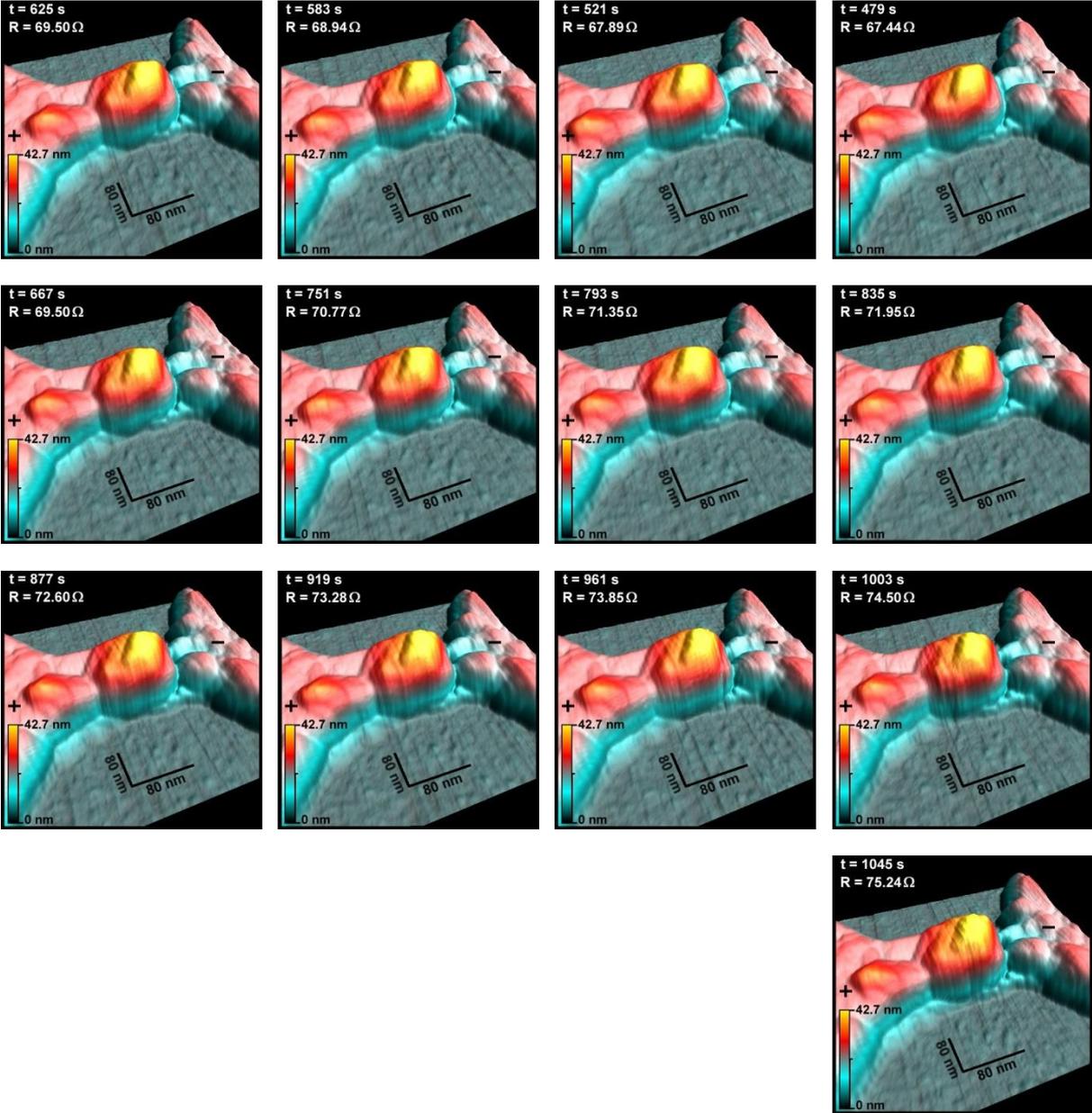
## Annexe 1

### Film réalisé à partir de l'étude AFM de l'échantillon GAP-100902-3/55c

Les images ci-dessous ont été acquises lors du stade initial de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3/55c (§ III.3.1.1, p. 88). Le nanofil est imagé en mode *tapping* avec une pointe "*ultrasharp*" en Si (SNL-10) de rayon de courbure nominal 2 nm. Les images sont acquises avec un taux d'échantillonnage de 512\*512 pixels et une fréquence de balayage de 12 Hz. Cela correspond à une durée d'acquisition de 42 s par image. Ces images ont été traitées à l'aide du logiciel WSXM 4.0<sup>[HOR07]</sup>.



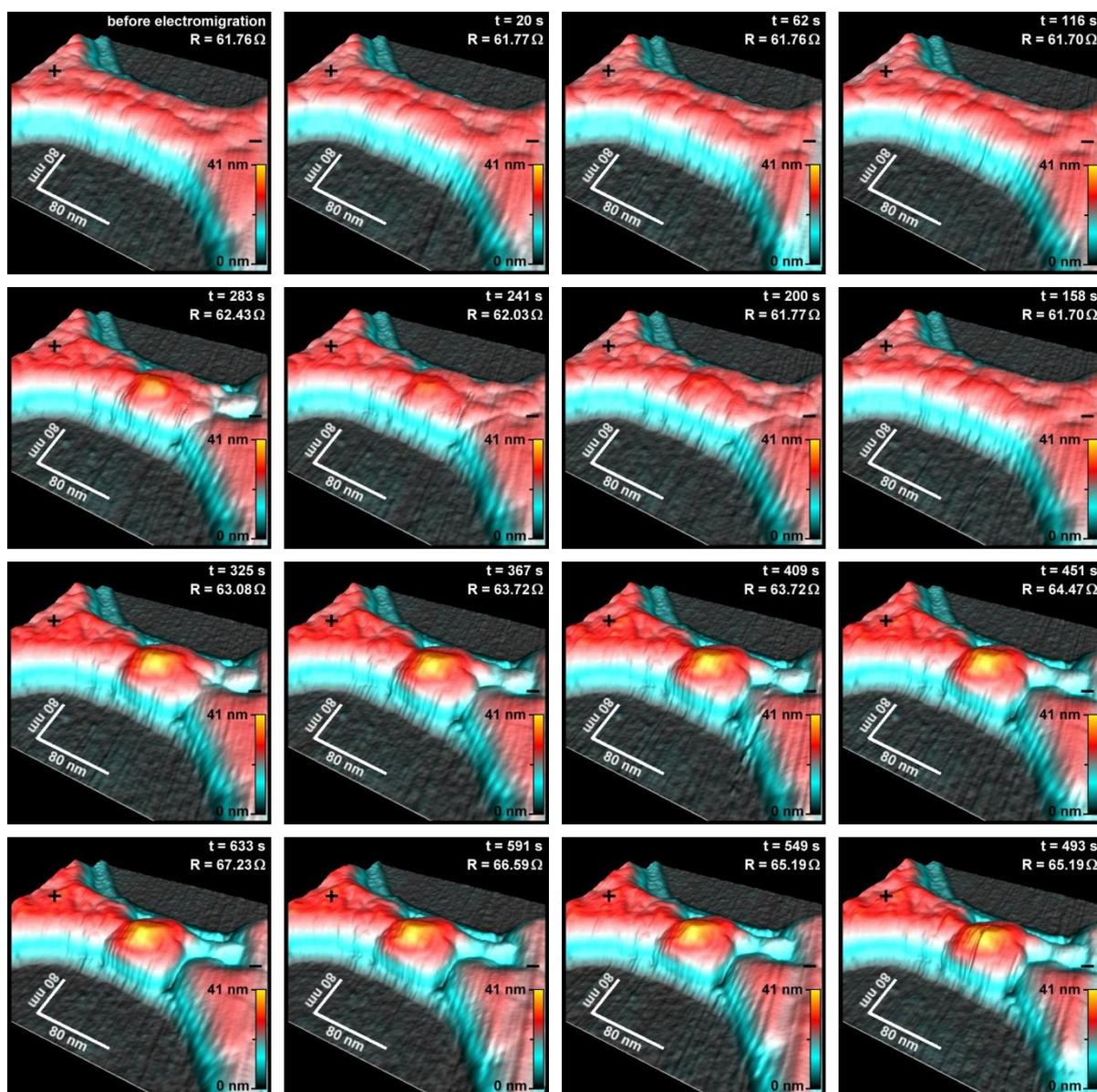
Annexe 1 : Film réalisé à partir de l'étude AFM de l'échantillon GAP-100902-3/55c



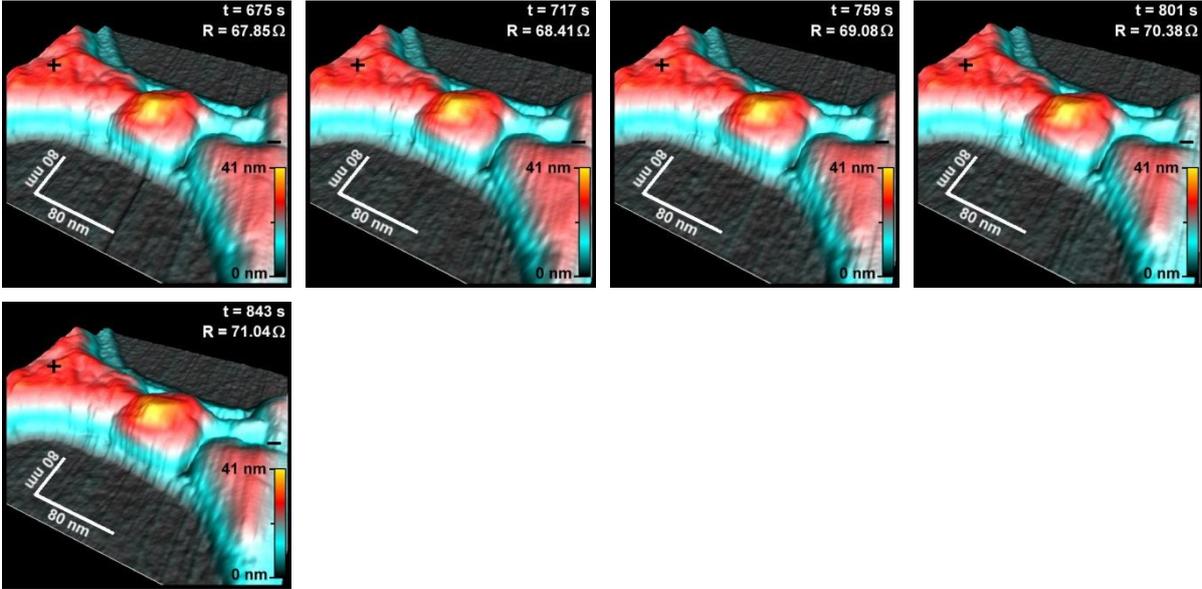
## Annexe 2

### Film réalisé à partir de l'étude AFM de l'échantillon GAP-100902-3/36d

Les images ci-dessous ont été acquises lors du stade initial de la procédure d'électromigration de l'échantillon GAP-100902-3/36d (§ III.3.1.1, p. 88). Le nanofil est imagé en mode *tapping* avec une pointe *ultrasharp* en Si (SNL-10) de rayon de courbure nominal 2 nm. Les images sont acquises avec un taux d'échantillonnage de 512\*512 pixels et une fréquence de balayage de 12 Hz. Cela correspond à une durée d'acquisition de 42 s par image. Ces images ont été traitées à l'aide du logiciel WSXM 4.0<sup>[HOR07]</sup>.



Annexe 2 : Film réalisé à partir de l'étude AFM de l'échantillon GAP-100902-3/36d



## Bibliographie

- [AGR02] N. Agrait, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger and S. Vieira, "Onset of energy dissipation in ballistic atomic wires", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 21 (2002)
- [AMM91] M. Amman, R. Wilkins, E. Ben-Jacob, P.D. Maker and R.C. Jaklevic, "Analytic solution for the current-voltage characteristic of two mesoscopic tunnel junctions coupled in series", *Phys. Rev. B* **43**, 1 (1991)
- [ANA03] A. Anaya, A. L. Korotkov, M. Bowman, J. Waddell, and D. Davidovic, "Nanometer-scale metallic grains connected with atomic-scale conductors" *J. Appl. Phys.* **93**, 6 (2003)
- [AND05] S. Andrieu et P. Müller, "Les surfaces solides: concepts et méthodes", EDP Sciences (2005)
- [AVI74] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chem. Phys. Lett.* **29**, 2 (1974).
- [BAG08] P.S. Bagus, D. Kfer, G. Witte and C. Woll, " Work Function Changes Induced by Charged Adsorbates: Origin of the Polarity Asymmetry", *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126101 (2008)
- [BEA11] J.B. Beaufrand, "Couches minces de Phtalocyanine, de l'électronique organique vers l'électronique moléculaire", *Thèse, Université de Strasbourg* (2011)
- [BER08] A. Bernand-Mantel, "Transport à un électron et effets magnéto-Coulomb dans une nanoparticule unique", *Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris* (2008)
- [BLA69] J. R. Black, "Electromigration Failure Modes in Aluminum Metallization for Semiconductor Devices", *Proc. IEEE* **57**, 1587 (1969)
- [BLE67] I.A. Blech and E. S. Meieran , "Direct transmission electron microscope observation of electrotransport in aluminium thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 263 (1967)
- [BLE75] I.A. Blech, "Electromigration in thin aluminium films on titanium nitride", *J. Appl. Phys.* **47**, 4 (1975)
- [BOL04] K.I. Bolotin, F. Kuemmeth, A.N. Pasupathy and D.C. Ralph, " Metal nanoparticle single-electron transistors fabricated using electromigration" *Appl. Phys. Lett.* **84**, 16 (2004)
- [BON09] F. Bonell, "Analyse du transport dans les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à barrière de MgO(001) par manipulation des interfaces, de la barrière et des électrodes", *Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy 1* (2009)

- [BOS62] C. Bosvieux and J. Friedel, "Sur l'électrolyse des alliages métalliques", *J. Phys.Chem. Solids*, **23**, 123 (1962)
- [BRI70] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell, "Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers", *J. Appl. Phys.* **41**, 1915 (1970)
- [BUI02] M. R. Buitelaar, A. Bachtold, T. Nussbaumer, M. Iqbal, and C. Schönenberger, "Multiwall Carbon Nanotubes as Quantum Dots", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 15 (2002)
- [CAL09] M.R. Calvo, J. Fernández-Rossier, J.J. Palacios, D. Jacob, D. Natelson and C. Untiedt, "The Kondo effect in ferromagnetic atomic contacts", *Nature* **458**, 1150-1153 (2009)
- [CHA94] D. Chateigner, "Etude de la texture cristallographique de céramiques et de couches minces supraconductrices  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en relation avec les propriétés physiques", Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble (1994)
- [CHA05] A. R. Champagne, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph, "Mechanically adjustable and electrically gated single-molecule transistors" *Nano Lett.*, **5** (2), 305–308 (2005)
- [DAI99] J. Daillant et A. Gibaud, "X-Ray and neutrons reflectivity : principles and applications", Springer, (1999)
- [DAT97] S. Data, "Electronic transport in mesoscopic systems", Cambridge University Press (1997)
- [DOY09] L. Doyen, "Caractérisation électrique de l'endommagement par électromigration des interconnexions en cuivre pour les technologies avancées de la microélectronique", Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble (2009)
- [DUR99] C. Durkan, M.A. Schneider and M.E. Welland, "Analysis of failure mechanisms in electrically stressed Au nanowires", *J. Appl. Phys.* **86**, 3 (1999)
- [ESE05] G. Essen and M.S. Fuhrer, "Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 263101 (2005)
- [ESE06] G. Esen, "Nanogap junctions and carbon nanotube networks for chemical sensing and molecular electronics", *PhD thesis, University of Maryland, College Park* (2006)
- [ETZ75] M. Etzion, I.A. Blech and Y. Komem, "Study of conductive gold film lifetime under high current densities", *J. Appl. Phys.* **46**, 4 (1975)
- [FAU04] J. Faure-Vincent, "Transport tunnel polarisé en spin dans le système épitaxié Fe/MgO/Fe : Interactions magnétiques et Symétries électroniques", Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy 1 (2004)

- [FED67] D.G. Fedak and N.A. Gjostein, " On the anomalous surface structures of gold", *Surf. Sci.* **8**, 1-2, (1967)
- [FIK59] V.B. Fiks, "On the mechanism of the mobility of ions in metals", *Sov. Phys. Solid State*, **1**, 14 (1959)
- [FIS06] M.D. Fischbein and M. Drndic, "Nanogaps by direct lithography for high-resolution imaging and electronic characterization of nanostructures", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063116 (2006)
- [FU07] Q. Fu and T. Wagner, "Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces", *Surf. Sci. Rep.* **62**, 431–498 (2007)
- [GAO09] B. Gao, E.A. Osorio, K. Babaei Gaven and H.S.J. van der Zant, "Three-terminal electric transport measurements on gold nano-particles combined with ex situ TEM inspection", *Nanotechnology* **20**, 415207 (2009)
- [GAU11] S. Gaudet, "L'impact de la texture sur la réaction en phase solide du Ni avec le Si", *Thèse*, Université de Montréal, (2011)
- [GER61] M. Gerardin, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **53**, 727 (1861)
- [GOL98] D. Goldhaber-Gordon, J. Göres, M. A. Kastner, H. Shtrikman, D. Mahalu, and U. Meirav, "From the Kondo Regime to the Mixed-Valence Regime in a Single-Electron Transistor", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 23 (1998)
- [GRA92] H. Grabert and M. H. Devoret, "Single charge tunnelling: Coulomb blockade phenomena in nanostructures", *NATO ASI Series B: Physics*, v. 294J, New York : Plenum Press (1992)
- [GUN97] S. Günther, A. Hitzke and J. Behm, "Low adatom mobility on the (1×2) missing-row reconstructed Au (111) surface", *Surf. Rev. Lett.* **4**, 1103 (1997)
- [HAA34] W.J.D. Haas, J.D. Boer and G.J.V.D. Berg, "The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperature", *Physica* **1**, 1115-1124 (1934)
- [HAD07] F. O. Hadeed and C. Durkan, "Controlled fabrication of 1-2 nm nanogaps by electromigration in Au and Au/Pd nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123120 (2007)
- [HAN91] H.E. Hanna and M. Tinkham, "Variation of the Coulomb staircase in a two-junctions system by fractional electron charge", *Phys. Rev. B* **44**, 11 (1991)
- [HEE06] H.B. Heersche, Z. de Groot, J.A. Folk, H.S.J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia, "Electron transport through single Mn<sub>12</sub> molecular magnets", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206801 (2006)

- [HEE07] H.B. Heersche, G. Lientschnig, K. O'Neill, H.S.J. van der Zant and H.W. Zandbergen, "In situ imaging of electromigration-induced nanogap formation by transmission electron microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072107 (2007)
- [HEN07] J.J. Henderson, C.M. Ramsey, E. del Barco, A. Mishra and G. Christou, "Fabrication of nanogapped single-electron transistors for transport studies of individual single-molecule magnets", *J. Appl. Phys.* **101**, 09E102 (2007)
- [HIP02] K.W. Hipps and U. Mazur, "Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy", Reproduced from *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John M. Chalmers and Peter R. Griffiths (Editors), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2002)
- [HOF08] R. Hoffmann, D. Weissenberger, J. Hawecker and D. Stöffler, "Conductance of gold nanojunctions thinned by electromigration", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043118 (2008)
- [HOU05] A. A. Houck, J. Labaziewicz, E. K. Chan, J.A. Folk and I.L. Chuang, "Kondo effect in electromigrated gold break junctions", *Nano Lett.* **5**, 9 (2005)
- [HUA08] Q. Huang, C. M. Lilley, R. Divan, and M. Bode, "Electrical failure analysis of Au nanowires," *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, **7**, 688-692 (2008)
- [HUA10] W. Huang, H.J. Zhai, and L. Wang, " Probing the Interactions of O<sub>2</sub> with Small Gold Cluster Anions (Aun<sup>-</sup>, n=1-7): Chemisorption vs Physisorption", *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12 (2010)
- [HUM75] R. E. Hummel and H. J. Geier, "Activation energy for electrotransport in thin silver and gold films," *Thin Solid Films*, **25**, 335 (1975)
- [HUN61] H. B. Huntington and A.R. Grone, "Current-induced marker motion in gold wires", *J. Phys. Chem. Solids*, **20**, 76 (1961)
- [JOA00] C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram, "Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices", *Nature* **408**, 541 (2000)
- [JOH07] D.E. Johnston, D.R. Strachan and A.T.C. Johnson, "Parallel fabrication of nanogaps electrodes", *Nano Lett.* **7**, 9 (2007)
- [KER99] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga and C. Joachim "Electron transport through a metal-molecule-metal junction", *Phys. Rev. B*, **59**, 19 (1999)
- [KNO97] B.D. Knowlton, J.J. Clement and C.V. Thompson, "Simulation of the effect of grain structure and grain growth on electromigration and the reliability of interconnects", *J. Appl. Phys.* **81**, 9 (1997)
- [KON64] J. Kondo, "Resistance minimum in dilute magnetic alloys", *Progress of theoretical Physics* **32**, 1 (1964)

- [KRA93] J.M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, Th. C. M. Govaert, R. Hesper, and J. M. van Ruitenbeek, "One-atom point contacts", *Phys. Rev. B* **48**, 19 (1993)
- [KUB03] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J. L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard and T. Bjørnholm, "Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states", *Nature* **425**, 698 (2003)
- [LAM03] M.F. Lambert, M.F. Goffman, J.P. Bourgoin and P. Hesto, "Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments", *Nanotechnology* **14**, 772-777 (2003)
- [LAN74] R. Landauer and J. W. F. Woo, "Driving force in electromigration", *Phys. Rev. B.* **10**, 1266 (1974)
- [LIA02] W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long and H.Park, "Kondo resonance in a single-molecule transistor", *Nature* **417**, 725 (2002)
- [MAH06] A.K. Mahapatro, S. Ghosh and D.B. Janes, "Nanometer scale electrode separation (nanogap) using electromigration at room temperature", Birck Nanotechnology Center, Other Nanotechnology Publications (2006)
- [MAN09-a] A. Mangin, A. Anthore, M.L. Della Rocca, E. Boulat and P. Lafarge, "Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry", *J. Appl. Phys.* **105**, 014313 (2009)
- [MAN09-b] 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)
- [MAN09-c] A. Mangin, A. Anthore, M.L. Della Rocca, E. Boulat and P. Lafarge, "Electron tunnelling accros a tunable potential barrier", *Journal of physics: Conference series* **150**, 022053 (2009)
- [MAN09-d] A. Mangin, "Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique", *Thèse*, Université Diderot Paris VII, Paris (2009)
- [MAY99] T.M. Mayer, J.E. Houston, G.E. Franklin, A.A. Erchak and T.A. Michalske, "Electric field induced surface modification of Au", *J. Appl. Phys.* **85**, 12 (1999)
- [MON07] F. Montaigne, "Jonctions tunnel magnétiques et nanostructures magnétiques", *Habilitation à diriger les recherches*, Université Henri Poincaré, Nancy 1 (2007)
- [MON99] F. Montaigne, " Effet tunnel dépendant du spin : Des simples aux doubles jonctions", *Thèse*, Université Diderot Paris VII, Paris (1999)
- [MOO65] G. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics* **38** (8), 114, (1965)

- [MOR99] A. F. Morpurgo, C. M. Marcus and D. B. Robinson, "Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 14 (1999)
- [NAG02] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, and M. F. Crommie, "Temperature Dependence of a Single Kondo Impurity", *Phys.Rev. Lett.*, **88**, 7 (2002)
- [NAG03] T. Nagase, T. Kubota and S. Mashiko, "Fabrication of nano-gap electrodes for measuring electrical properties of organic molecules using a focused ion beam" *Thin Solid Films* **438**, 374 (2003)
- [NEG06] R. Negishi, T. Hasegawa, K. Terabe, M. Aono, T. Ebihara, H. Tanaka and T. Ogawa, "Fabrication of nanoscale gaps using a combination of self-assembled molecular and electron beam lithographic techniques", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 223111 (2006)
- [NEG07] R. Negishi, T. Hasegawa, K. Terabe, M. Aono, H. Tanaka, T. Ogawa and H. Ozawa, "I-V characteristics of single electron tunnelling from symmetric and asymmetric double barrier tunnelling junctions", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223112 (2007)
- [NYG00] J. Nygard, D.H. Cobden and P.E. Lindelof, "Kondo physics in carbon nanotubes", *Nature* **408**, 342 (2000)
- [OHN98] H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi, "Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms", *Nature* **395**, 780 (1998)
- [ONE07] K. O'Neill, E.A. Osorio and H.S.J. van der Zant, "Self-breaking in planar few-atom Au constrictions for nanometer-spaced electrodes", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133109 (2007)
- [OSO08] E.A. Osorio, T. Bjornholm, J-M. Lehn, M. Rubens and H.S.J van der Zant, "Single-molecule transport in three-terminal devices", *J. Phys. : Condens Matter* **20**, 374121 (2008)
- [PAR99] H. Park, A.K.L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park and P.L. McEuen, "Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2 (1999)
- [PAR00] H. Park, J. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.O. Alivisatos and P.L. McEuen, "Nanomechanical oscillations in single - C<sub>60</sub> transistor", *Nature* **407**, 57 (2000)
- [PAR02] J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H.D. Abruna, P.L. McEuen and D.C. Ralph, "Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors", *Nature* **417**, 722 (2002)
- [PAR07] J.J. Parks, A.R. Champagne, G.R. Hutchison, S. Flores-Torres, H.D. Abruña and D.C. Ralph, "Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction", *Phys.Rev. Lett.*, **99**, 026601 (2007)

- [PAS05] A.N. Pasupathy, J. Park, C. Chang, A.V. Soldatov, S. Lebedkin, R.C. Bialczak, J.E. Grose, L.A.K. Donev, J.P. Sethna, D.C. Ralph and P.L. McEuen, "Vibration-assisted electron tunnelling in  $C_{140}$  transistors", *Nano Lett.* **5**, 2 (2005)
- [PRI09] F. Prins, T. Hayashi, B. J. A. D. van Steenwijk, B. Gao, E. A. Osorio, K. Muraki and H. S. J. van der Zant, "Room-temperature stability of Pt nanogaps formed by self-breaking", *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 123108 (2009).
- [PRI11] F. Prins, A.J. Shaikh, J.H. van Esch, R. Eelkema and H.S.J. van der Zant, "Platinum-nanogaps for single-molecule electronics : room-temperature stability", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14297, (2011)
- [RAM05] G.K. Ramachandran, M.D. Edelstein, D.L. Blackburn, J.S. Suehle, E.M. Vogel and C.A. Richter, "Nanometre gaps in gold wire are formed by thermal migration", *Nanotechnology* **16**, 1294-1299 (2005)
- [REE97] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, "Conductance of a molecular junction" *Science*, **278**, 5336 (1997)
- [ROC09] N. Roch, "Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire", *Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble* (2009)
- [SCH98] E. Scheer, N. Agrait, J.C. Cuevas, A.L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek and C. Urbina, "The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact", *Nature* **394**, 154-157 (1998)
- [SIM63] J.G. Simmons, "Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film", *J. Appl. Phys.* **34**, 6 (1963)
- [SON11] H. Song, M. A. Reed and T. Lee, "Single molecule electronic devices", *Adv. Mater.* **23**, 1583-1608 (2011)
- [SOR85] R. S. Sorbello, "Theory of the direct force in electromigration", *Phys. Rev. B.* **31**, 798 (1985)
- [SOR05] R. Sordan, K. Balasubramanian, M. Burghard and K. Kern, "Coulomb blockade phenomena in electromigration break junctions", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 013106 (2005)
- [STR62] R. Stratton, "Volt-current characteristics for tunneling through insulating films", *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1177 (1962)
- [STR05] D. R. Strachan, D.E. Smith, D.E. Johnston, T.H. Park, M.J. Therien, D.A. Bonnell and A.T. Johnson, "Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 043109 (2005)

- [STR06] D. R. Strachan, D.E. Smith, M.D. Fischbein, D.E. Johnston, B.S. Guiton, M. Drndić, D.A. Bonnell and A.T. Johnson, "Clean electromigrated nanogaps imaged by transmission electron microscopy", *Nano Lett.* **6**, 3 (2006)
- [STR08] D.R. Strachan, D.E. Johnston, B.S. Guiton, S.S. Datta, P.K. Davies, D.A. Bonnell and T.C. Johnson, "Real-time TEM imaging of the formation of crystalline nanoscale gaps", *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 056805 (2008)
- [TAV11] F. Tavazza, D. T. Smith, L. E. Levine, J. R. Pratt, and A. M. Chaka, "Electron Transport in Gold Nanowires: Stable 1-, 2- and 3-Dimensional Atomic Structures and Noninteger Conduction States", *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 126802 (2011)
- [TAY07] T. Taychatanapat, K.I. Bolotin, F. Kuemmeth and D.C. Ralph, "Imaging electromigration during the formation of break junction", *Nano Lett.* **7**, 3 (2007)
- [TRO06] M.L. Trouwborst, S.J. van der Molen and B.J. van Wees, "The role of joule heating in the formation of nanogaps by electromigration", *J. Appl. Phys.* **99**, 114316 (2006)
- [TSU10] M. Tsutsui, M. Taniguchi and T. Kawai, "Single-molecule identification via electric current noise", *Nature Communication* (2010)
- [TU92] K. N.Tu, "Electromigration in stressed thin films", *Phys. Rev. B.* **45**, 3 (1992)
- [UME09] A. Umeno and K. Hirakawa, "Nonthermal origin of electromigration at gold nanojunctions in the ballistic regime", *Appl. Phys. Lett.* **94**, 162103 (2009)
- [VER05] J. VERSTRAETE, "Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel", *thèse*, Université de Haute Alsace, (2005)
- [WAN10] K.T. Wang and M.Q. Brewster, "An intermolecular vibration model for lattice ice", *Int. J. of Thermodynamics* **13**, 2 (2010)
- [WAR08] D.R. Ward, G.D. Scott, Z.K. Keane, N.J. Halas and D. Natelson, "Electronic and optical properties of electromigrated molecular junctions", *J. Phys. : Condens Matter* **20**, 374118 (2008)
- [WU07] Z.M. Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S.J. van der Molen and C. Schönenberger, "Feedback controlled electromigration in four-terminal nanojunctions", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053118 (2007)
- [WU08] S. Wu, M. T. Gonzalez, R. Huber, S. Grunder, M. Mayor, C. Schönenberger and M. Calame, "Molecular junctions based on aromatic coupling", *Nature* **3**, 569 (2008)
- [XIA09] C. Xiang, J.Y. Kim and R.M. Penner, "Reconnectable sub-5 nm nanogaps in ultralong gold nanowires", *Nano Lett.* **9**, 5 (2009)

- [YU04] L.H. Yu and D. Natelson, "The Kondo effect in C<sub>60</sub> single-molecule transistors", *Nano Lett.* **4**, 1 (2004)
- [YU05] L. H. Yu, Z. K. Keane, J.W. Ciszek, L. Cheng, J. M. Tour, T. Baruah, M. R. Pederson, and D. Natelson, " Kondo Resonances and Anomalous Gate Dependence in the Electrical Conductivity of Single-Molecule Transistors", *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 256803 (2005)
- [ZAN05] H.S.J. van der Zant, Y.V. Kervennic, M. Poot, K. O'Neill, Z. de Groot, J.M. Thijssen, H.B. Heersche, N. Stuhr-Hansen, T. Bjørnholm, D. Vanmaekelbergh, C.A. van Walree and L.W. Jenneskens, "Molecular three-terminal devices: fabrication and measurements", *Faraday Discuss.* **131**, 347-356 (2005)
- [ZHO95] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed, "Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon" *Appl. Phys. Lett* **67** (8), 1160–1162 (1995)
- [1] <http://www.chem.purdue.edu/gchelp/vibs/index.html>

## **Vers la mesure de nano-objets uniques, réalisation de nanogaps par électromigration**

Nous avons étudié la formation de nanogaps par électromigration dans des nanofils d'or. Cette technique consiste à provoquer la rupture d'un nanofil en lui appliquant de fortes densités de courant et peut être utilisée pour la caractérisation électrique de nano-objets. L'étude en temps réel du processus d'électromigration par microscopie à force atomique a permis d'apporter un éclairage nouveau de la dynamique du processus. En effet, il apparaît que la structure globale du dispositif est définie dans les premiers temps de l'électromigration et nous avons montré que cette structure est directement liée à la microstructure du film métallique.

Pour la première fois, des nanogaps ont été élaborés par électromigration dans des films monocristallins. Malgré l'absence de joints de grain, il est possible de former des nanogaps dans un matériau épitaxié. L'utilisation de ces matériaux permet d'obtenir des nanogaps avec une morphologie plus reproductible.

Les propriétés de transports des nanogaps obtenus à partir de films polycristallins ont été caractérisées. Les caractéristiques obtenues présentent toutes des signatures particulières, attribuées à la présence d'agrégats d'or provenant de la procédure d'électromigration et/ou de polymères issus du procédé de nanofabrication. Ces résultats montrent la difficulté à réaliser des mesures à l'échelle de la molécule unique.

Mots-clés : Electromigration, Nanogaps, Nanofabrication, Microscopie à Force Atomique, Electronique Moléculaire, Conduction tunnel.

## **Toward single nano-object measurement, fabrication of nanogaps by electromigration.**

We have studied the formation of nanogaps by electromigration of gold nanowires. Electromigration relies on large current densities to break a thin and narrow metallic wire and can be used for the electrical characterization of nanometer scale objects. Real time atomic force microscopy during the electromigration process has unraveled the dynamic of the process. Indeed, this study reveals that the major structural changes appear at the early stage of the process and that the final global structure of the device is directly linked to the pre-existing microstructure.

For the first time, we make nanogaps by electromigration of monocrystalline nanowires. We show that despite the absence of grain boundaries, it is possible to form nanogaps in epitaxial materials. The morphology of those nanogaps is more reproducible.

The electrical transport properties of the polycrystalline nanogaps have been measured. The obtained characteristics show particular signature that can be attributed to the presence of gold cluster formed during the electromigration process and / or to polymer from the nanowire fabrication. These results show the difficulty to measure at the molecular scale.

Keywords : Electromigration, Nanogaps, Nanofabrication, Atomic force Microscopy, Molecular electronics, tunnel conduction.