

Nouvelles molécules pour l'électronique moléculaire et leurs applications en électronique de spin

Thèse de doctorat
Spécialité physique

Présentée par

Guillaume Dalmas

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Strasbourg

Soutenue le 20 septembre 2010 devant la commission d'examen :

Professeur Bernard Doudin :	Directeur de thèse
Professeur Michel Calame :	Rapporteur
Docteur Jean-François Létard :	Rapporteur
Professeur Nathalie Viart :	Examinatrice
Docteur Pierre Braunstein :	Invité

Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg



« Le fil vert sur le bouton vert, le fil rouge sur le bouton rouge »
Colonel Blanchet (Robert Lamoureux)
On a retrouvé la septième compagnie

Remerciements

Bon bah voilà ! Généralement l'écriture des remerciements marque la fin de la rédaction de thèse et la fin de ce travail de quatre années. Je serais presque tenté de dire merci à tous, tellement de personnes m'ont apporté durant ces quatre ans mais c'est un peu se moquer du monde. Alors on va remercier tout le monde (enfin ceux qui le méritent ☺) sans oublier personne (enfin j'espère). Comme je suis encore dans le mode rédaction, je vais structurer mes remerciements en deux parties : oh et puis non, on va faire ça au feeling !!!

Tout d'abord un **grand grand grand merci** à Bernard de m'avoir fait découvrir le monde de l'électronique moléculaire et de m'avoir donné la chance de pouvoir faire cette thèse pendant quatre ans où j'aurai énormément appris. Tu m'as apporté beaucoup de connaissances au niveau scientifique.

Je remercie sincèrement les professeurs Nathalie Viart et Michel Calame ainsi que les docteurs Jean-François Létard et Pierre Brauntsein d'avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à Manu qui, sachant que j'étais à la recherche d'une thèse, m'avait présenté à Bernard.

Merci aussi à Manu pour le coup de main au sputtering et en mécanique, à Daniel pour l'aide en électronique, Arnaud et Fabien pour les coups de main en mécanique. Attention Fabien n'hésite pas sinon : kamoulox ! Merci à Victor pour les images AFM, Corinne pour la scie à fil, Jacques Faerber pour les images MEB, Guy pour les différents coups de main, Gilles et Sophie pour les dépôts de SiO₂, Guillaume Rogez pour des conseils en chimie, Olivier Crégut pour le Raman, le service informatique pour les divers problèmes rencontrés sur mon ordi, Neil pour nous avoir aidé à mettre le labo en marche, Charles Hirlimann pour nos discussions scientifiques enrichissantes, Emilie Couzigné pour nous avoir permis de squatter une paillasse au GMO et à Véronique notre super secrétaire qui s'est toujours démenée pour régler les problèmes administratifs. Merci aux gens du GSI avec qui j'avais commencé l'aventure IPCMSienne lors de mon stage master.

Merci à Pascal Lindecker de l'Iness qui m'a bien aidé au début de ma thèse pour la conception du PCB et à Frédérique Anthony pour le Raman. Merci à Fouzia Boulmedais, Pierre Schaaf, Olivier Félix de l'ICS pour leur aide, conseils sur la QCM et leur gentillesse.

Merci à Lucie Routaboul et Pierre Braunstein pour la synthèse des zwitterions et les conseils en chimie (oui Lucie, je sais, je te dois des forêts noires !!! ☺) et à Peter Dowben et son équipe pour les analyses spectroscopiques.

Un super gros merci à Sabine, Hicham et Alain qui m'ont appris la nanofabrication et avec qui j'ai eu des bons moments de discussion et de rigolade.

Merci aux gens du café le matin avec qui je prenais ma pause. Avec vous le mot « pause-café » avait une signification.

Un gros merci à Didier (Didi didi...), Cédric et Xav (hohhohhohn cheeseburger, hohhohhohn tous des noubs) avec qui je pouvais vraiment décompresser en parlant de tout et n'importe quoi (enfin, c'était souvent du n'importe quoi). Vous êtes des personnes sur qui on peut compter. Je ne vous oublierai pas les gars.

Vina et Petru, vous êtes mes sœur et frère de thèse. Je ne pourrai jamais trop vous remercier pour tous les bons moments qu'on a passés ensemble. J'ai toujours pu compter sur vous que ce soit pour le boulot ou pour les grands moments de craquage (Yes men, I've taken my pills !!). Je vous souhaite vraiment de réussir dans votre vie et de rester comme vous êtes. Un gros merci à JB, physicien farceur (hop !), sans qui j'en aurais vraiment sué pour les mesures de courants. Bon courage, t'es bientôt à la fin aussi. Naboul, heuuuuuuuuuuuu... ah oui ! ya Yves qui te cherchait, va bosser !!! ☺ Bonne chance aussi à toi et merci encore pour tes vidéos pas drôles mais qui nous faisaient quand même marrer. Jef, merci pour nos discussions scientifiques et pour cet inoubliable congrès en Suisse. Je sais maintenant ce que ça fait de rouler 2H30 avec un pare-brise complètement sale (Je prendrai désormais toujours un produit lave-vitres lorsque je monterai en voiture avec toi). Alexis, merci pour avoir complété mes manip lors de ton stage. Bonne chance pour ta thèse.

Merci aux jeunes du Demons \m/ : David et ses blagues subtiles, Yves pour le bonding, Christian et nos discussions sur la côte normande, Olivier, Yannick, Matthieu, Martin et aux personnes du Demons \m/ en général. Merci à Anne pour sa gentillesse, Christophe pour ses chiantos au champagne, François pour l'organisation des séances de karting, Silviu et Benoît pour m'avoir détruit le dos lors de ces mêmes séances ☺.

Merci à la dream team du midi (Virginie, Alex, Hakam, Brice, Romain, Benjamin, Julien) pour les discussions philosophiques au RU que, pour la plupart, je n'ai pas cautionnées ainsi

que pour les parties musclées de dame de pique libanaise. Bonne chance à vous tous pour votre thèse et pour la suite.

Un gros gros gros merci à mes plutoooooooooooooooooooooos que j'espère revoir très très bientôt, à Etienne (Vulcain Dagobert !!), Véronique, Mariette, Nathalie et Pierre le pti chinois. On pourra bientôt retourner aux Berthoms !!

Enfin je terminerai ces remerciements par ma famille, mes parents, ma sœur et mon frère qui ont toujours été là pour moi, m'ont toujours permis de faire ce que je voulais et m'ont soutenu quand la science ne voulait pas fonctionner. Merci aussi à ma belle-famille qui m'a également supporté dans l'épreuve. Et enfin, un super méga giga merci à ma Julie, qui a supporté mes incompréhensibles discussions de physique, m'a soutenu tout au long de ma thèse et m'a été d'une aide précieuse pour la correction grammaticale de mon manuscrit. Tu as toujours été là pour moi et tu seras toujours là. Merci encore à toi pour ton soutien et ton amour.

Et à toutes les personnes avec qui la rencontre fut enrichissante tant du point de vue scientifique qu'humain.

Bon bah voilà c'est fini, vous pouvez tourner la page et attaquer la partie sérieuse !

Table des matières

Introduction générale	11
Chapitre un : Electronique moléculaire, électronique de spin moléculaire et caractérisation de surface : Etat de l'art	15
Introduction	16
Première partie : Electronique moléculaire.....	17
1 Une discipline quarantenaire	17
2 Molécules et électronique.....	20
2.1 Avantages et inconvénients de l'utilisation des molécules dans des dispositifs électroniques	20
2.2 Transport électronique au travers des matériaux organiques.....	21
2.2.1 Hopping versus transport de bande	22
2.2.2 Conduction type-n et type-p.....	22
2.2.3 Les polarons	23
2.2.4 Transport d'interfaces	23
2.2.5 Transport au travers d'une couche moléculaire	24
2.2.6 Transport au travers d'une molécule unique	31
3 Caractérisation et comparaison des molécules archétypes.....	38
3.1 Alcanes	38
3.2 Molécules Π -conjuguées	41
Deuxième partie : Electronique de spin moléculaire	46
1 Pourquoi unir molécule et spin ?.....	46
2 Vanne de spin	48
3 Aimants moléculaires uniques (AMU)	51
3.1 Transistor de spin moléculaire.....	52
3.2 Vanne de spin moléculaire utilisant des AMU.....	53
Troisième partie : Etude de molécules auto-assemblées sur une surface.....	55
1 Monocouches autoassemblées (SAMs : Self-Assembled Monolayers).....	55
1.1 Définition.....	55
1.2 Préparation.....	56
2 Caractérisation de molécules thiolées sur les surfaces.....	57
2.1 Etude sur une surface d'or	57
2.1.1 Alcanes.....	57
2.1.2 Molécules conjuguées	60
2.2 Étude sur le nickel	63
3 Dipôle de surface.....	64
Conclusion.....	68
Chapitre 2 : Description du dispositif expérimental et des molécules	69
Introduction	70
Première partie : Préparation de l'échantillon et dispositif expérimental	71
1 Choix du motif de l'échantillon	71
1.1 Contraintes et premier motif d'échantillon	71
1.1.1 Doigt froid du cryostat	71
1.1.2 Circuit imprimé (CI)	72
1.1.3 Ancien motif d'échantillon	73
1.2 Choix du motif final	73
2 Fabrication de l'échantillon.....	74
2.1 Lithographie optique	74
2.1.1 Principe de la technique	74

2.1.2	Matériels et paramètres utilisés.....	78
2.1.3	Résultats.....	78
2.2	Lithographie électronique.....	79
2.2.1	Principe de la technique.....	79
2.2.2	Matériels et paramètres utilisés.....	81
2.2.3	Résultats.....	81
2.3	Dispositif microfluidique.....	83
2.3.1	Présentation du PDMS.....	83
2.3.2	Choix du design.....	83
2.3.3	Préparation du patron.....	84
2.3.4	Matériels et paramètres utilisés.....	85
2.4	Electrochimie.....	86
2.4.1	Circuit électrique pour l'électrochimie.....	86
2.4.2	Bain électrolytique.....	87
2.4.3	Matériels et paramètres utilisés.....	88
2.5	Appareils et mesures.....	88
2.5.1	Electromètre.....	88
2.5.2	Aimant tournant.....	89
2.5.3	Cryostat.....	90
2.5.4	Mesures.....	90
Deuxième partie : Stratégie d'étude des molécules.....		92
1	1-décane-thiol et 1,10-décane-dithiol.....	92
1.1	Présentation.....	92
1.2	Choix de cette molécule.....	92
1.3	Synthèse.....	93
1.4	Formation de la jonction moléculaire.....	93
2	4,4'-[1,4-phenylenebis(methylidynenitrilo)]bis-Benzenethiol (PMB).....	95
2.1	Présentation.....	95
2.2	Choix de la molécule.....	95
2.3	Synthèse.....	96
2.4	Formation de la jonction moléculaire.....	97
3	p-Benzoquinone-monoimines.....	98
3.1	Présentation.....	98
3.2	Choix de la molécule.....	99
3.3	Préparation.....	100
3.4	Formation de la jonction moléculaire.....	101
Conclusion.....		102
Chapitre trois : Etude de l'accroche des molécules sur des surfaces d'or et de nickel.....		103
Introduction.....		104
Première partie : Techniques de caractérisation.....		105
1	Microbalance à cristal de quartz.....	105
1.1	Principe de fonctionnement.....	105
1.1.1	Le cristal de quartz.....	105
1.1.2	Le résonateur.....	106
1.1.3	Relation de Sauerbrey.....	107
1.2	Dispositif de mesures.....	108
1.2.1	Le résonateur.....	108
1.2.2	Appareillage.....	108
1.3	Préparation et protocole.....	110
1.3.1	Préparation des résonateurs et des solutions.....	110
1.3.2	Protocole d'étude.....	110
1.4	Interprétation des graphiques.....	111
1.5	Préparation des résonateurs en nickel.....	112
1.5.1	Dispositif expérimental.....	112
1.5.2	Détermination du potentiel de dépôt.....	112

1.5.3	Protocole expérimental	113
1.5.4	Caractérisation du dépôt par MCQ	114
2	Techniques spectroscopiques	116
2.1	Spectroscopies de photoémission de rayons-X et ultraviolette (SPX et SPU).....	117
2.1.1	Principe des techniques	117
2.1.2	Appareillage	118
2.2	Spectroscopies de photoémission inverse (SPI)	120
2.2.1	Principe de la technique	120
2.2.2	Appareillage	120
2.3	Préparation des échantillons	121
2.3.1	Substrat	121
2.3.2	Fonctionnalisation.....	121
Deuxième partie : Etude de l'adsorption du 4-ATP et de la réaction in situ entre le 4-ATP et le TDA		122
1	Etude sur l'or	122
1.1	Partie expérimentale	122
1.2	Modèle géométrique.....	126
1.2.1	Estimation de la masse théorique de 4-ATP obtenue pour le recouvrement d'une surface de 1 cm ²	127
1.2.2	Estimation de la masse théorique de TDA obtenue pour le recouvrement d'une surface de 1 cm ²	128
1.2.3	Observations et interprétations.....	130
2	Etude sur le nickel.....	131
Troisième partie : Etude de l'adsorption des pBQMI et de leur structure de bande ...		134
1	Etude spectroscopique	134
1.1	Accroche sur le substrat d'or.....	136
1.2	Propriétés électroniques.....	138
2	Microbalance à Cristal de Quartz (MCQ)	140
2.1	Sur l'or.....	140
2.1.1	Partie expérimentale.....	141
2.1.2	Modèle géométrique	144
2.2	Sur le nickel.....	147
Conclusion.....		148
Chapitre quatre : Caractérisation électrique des molécules.....		149
Introduction		150
Première partie : Mesures tests.....		151
1	Mesure à vide	151
2	Mesure dans l'éthanol	153
3	Mesure après électrochimie.....	154
3.1	Avant relaxation	155
3.2	Après relaxation.....	156
Deuxième partie : Caractérisation des molécules.....		158
1	Comparatif des résultats	158
1.1	Mesure après 1 heure.....	158
1.2	Mesure après 16 heures	161
2	Etudes spéciales.....	164
2.1	Influence du rinçage	164
2.2	Cinétique de réaction	166
Conclusions, perspectives et améliorations.....		169
Conclusion générale		171
Références bibliographiques		175

Introduction générale

Motivations

La volonté d'unir électronique et système organique pour la réalisation de dispositifs électroniques est un concept apparu au début des années 1970. L'approche a d'abord été théorique puis lorsque les techniques expérimentales l'ont permis, le contact d'une molécule ou d'un ensemble de molécules entre deux électrodes a permis de caractériser le courant au travers de cette molécule ou de cet ensemble. Le nombre de techniques expérimentales est de nos jours assez riche et met en jeu aussi bien des techniques de microscopie en champ proche que des techniques de fabrication à brisure contrôlée de la jonction par voie mécanique ou électrique. Ces nombreuses techniques ont permis de pouvoir mesurer la conductivité de systèmes moléculaires archétypes comme des alcanes ou des molécules conjuguées. L'utilisation de systèmes organiques en électronique de spin est un concept beaucoup plus récent dont les travaux sont encore théoriques et se distinguent en deux volets : l'utilisation de molécules archétypes entre des électrodes magnétiques et l'utilisation de molécules complexes avec un cœur magnétique.

L'approche que nous avons proposée diffère en plusieurs points de celles vues jusqu'alors que ce soit du point de vue des molécules étudiées, comme de la technique utilisée. Nous avons voulu étudier des molécules originales avec une technique originale. Cette technique, utilisant un système lab-on-chip (laboratoire sur puce) avec un dispositif microfluidique permet l'échange en toute aisance de fluides au sein de notre système (électrolytes, solutions moléculaires, gaz de séchage). Avant de pouvoir nous concentrer sur l'électronique moléculaire en elle-même, un long travail de développement et d'optimisation expérimentale a été nécessaire à cause notamment de la mise en place du laboratoire. Une fois optimisée, la technique est validée avec des molécules archétypes avant de l'appliquer aux molécules originales qui ont retenu notre attention. Ces molécules (zwitterions) ont la particularité de posséder un fort moment dipolaire intrinsèque et une modulation des groupements terminaux. Ces molécules zwitterioniques n'ont jamais été caractérisées d'un point de vue électronique. Nous proposons donc la validation du potentiel conducteur de ces molécules en électronique moléculaire et leurs applications potentielles en électronique de spin.

Approche expérimentale

La réalisation d'un échantillon pour la mesure du courant au travers d'une molécule est un processus en plusieurs étapes. Les deux premières étapes font appel aux techniques de

nanofabrication : lithographie optique et électronique. Si la première permet l'obtention d'un échantillon micrométrique et millimétrique, la seconde permet l'obtention d'une jonction nanométrique. L'étape suivante marque l'originalité de l'approche, en ajoutant un dispositif microfluidique compatible avec les techniques de nanofabrication « bottom-up » et permettant les échanges rapides de fluides issus du monde de la chimie. Pour cela, l'échantillon est recouvert par un polymère sur lequel des canaux sont creusés sur sa partie inférieure. Ce système permet en premier lieu l'injection de l'électrolyte qui permet la réduction ultime de la taille de la jonction par électrochimie, puis après rinçage, l'injection rapide de la solution moléculaire. Cette solution peut ensuite être rincée et séchée afin d'être mise sous vide sur un cryostat pour les études à très basses températures et sous champ magnétique. Un autre avantage de cette approche expérimentale est qu'elle n'utilise pas de technologie ultra vide et permet donc de s'abroger des inconvénients qui y sont liés (fuite, temps de pompage...)

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse sera organisé autour de quatre chapitres. Le premier chapitre rendra compte de l'état de l'art en électronique moléculaire, électronique de spin moléculaire et étude de surface. Nous verrons les différents concepts de l'électronique moléculaire en présentant l'utilité des systèmes organiques dans un dispositif électronique, les types de transport électronique rencontrés que nous illustrerons avec des techniques expérimentales et les études réalisées sur les alcanes et les molécules conjuguées. Nous poursuivrons ensuite avec l'électronique de spin moléculaire. L'étude s'articulera principalement autour de deux travaux théoriques: ceux utilisant des électrodes magnétiques et une molécule simple (alcane, molécule conjuguée) et ceux utilisant des électrodes magnétiques ou paramagnétiques et une molécule complexe constituée d'un atome de cœur magnétique et de ligands organiques. Nous terminerons ce chapitre par une partie donnant quelques exemples d'études de surface ayant pour but de démontrer et de valider l'accroche de molécules archétypes sur des surfaces d'or et de nickel.

Lors du second chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental ainsi que les molécules étudiées. Nous décrirons les différentes étapes de fabrication de l'échantillon (lithographies optique et électronique, microfluidique, électrochimie) et l'appareillage expérimental utilisé pour les mesures (électrochimie, caractérisation Intensité-Tension, mesures sous champ magnétique). Nous continuerons avec la présentation des molécules en justifiant notre choix et en présentant la stratégie adoptée pour former la jonction moléculaire.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'accroche des molécules que nous avons choisies sur des surfaces d'or et de nickel. Deux techniques principales ont été mises en jeu. Une technique gravimétrique : la microbalance à quartz, et des techniques spectroscopiques : les spectroscopies de photoémission et photoémission inverse. La microbalance à quartz permet de déterminer l'accroche d'une molécule sur une surface par l'intermédiaire du gain de masse sur le substrat. Les techniques spectroscopiques, elles, ont permis non seulement de caractériser l'accroche des molécules mais aussi de déterminer leurs densités électroniques lorsqu'elles sont adsorbées sur une surface. Après avoir présenté les différentes techniques, nous présenterons les résultats obtenus pour chaque molécule étudiée.

Le quatrième et dernier chapitre traitera de la caractérisation électrique des molécules. Nous présenterons les courbes intensité-tension que nous avons obtenues. Une première partie fera état des mesures préliminaires, nécessaires pour un travail de mesure du courant au travers des molécules efficace et pertinent. Puis nous comparerons les résultats obtenus pour chaque molécule et nous donnerons à chaque fois une interprétation ou une explication au résultat observé.

Nous terminerons par une conclusion résumant l'ensemble des travaux effectués et évoquant les perspectives envisagées dans le domaine.

Chapitre un

Electronique moléculaire, électronique de spin moléculaire et caractérisation de surface : Etat de l'art

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présenterons l'état de l'art concernant l'électronique moléculaire, l'électronique de spin moléculaire et la caractérisation de surfaces et interfaces. Ces domaines sont vastes, sources de recherches intensives et fécondes. Nous nous limiterons donc aux concepts et résultats utiles pour les études entreprises dans le cadre de cette thèse.

L'électronique moléculaire composera la partie la plus importante de l'étude. Après un bref historique, nous évoquerons l'intérêt d'associer molécules et électronique ainsi que les types de transport dans les matériaux organiques. Nous nous attarderons plus précisément sur les transports au travers d'une couche organique et d'une molécule unique. Nous y présenterons les mécanismes de transport, puis certaines techniques d'études qui seront étayées avec des résultats obtenus. Enfin, nous terminerons par les résultats des caractérisations électriques et des comparaisons faites sur des molécules archétypes de l'électronique moléculaire c'est-à-dire les alcanes et les molécules Π -conjuguées les plus simples.

L'électronique de spin moléculaire est une discipline dont les études sont pour le moment encore très théoriques. Nous parlerons d'abord de l'utilité d'utiliser des systèmes organiques pour l'électronique de spin, puis nous décrirons les travaux faits sur l'utilisation de molécules ou d'aimants moléculaires en tant que vanne de spin ou transistor de spin.

La dernière partie du chapitre traitera de l'étude de l'accroche et du comportement des molécules sur une surface d'or et de nickel par l'intermédiaire de couches auto-assemblées. Après avoir donné une définition de ces couches auto-assemblées, nous verrons les études qui ont été réalisées pour étudier leur accroche sur l'or et le nickel et leur comportement sur l'or. Nous terminerons enfin par évoquer les interactions et formations dipolaires à la surface d'un métal.

Première partie : Electronique moléculaire

L'électronique moléculaire est un domaine de recherche se concentrant sur l'étude du transfert des électrons au travers d'une ou de plusieurs molécules. L'un des buts à long terme est le développement de dispositifs avec une unité fonctionnelle définie par une molécule unique. Ceci est la limite ultime de miniaturisation de l'électronique moléculaire. Pendant les dix à quinze dernières années, les études se sont principalement concentrées sur la compréhension des propriétés fondamentales du transport électronique au travers d'une molécule unique ainsi qu'au développement des dispositifs expérimentaux appropriés. Les défis actuels consistent en un développement de méthodes pour l'intégration de composants multiples à molécules uniques d'une manière reproductible. Le contrôle, avec une précision atomique, de la géométrie d'interface entre la molécule et l'électrode est une clé pour le succès dans ce domaine¹.

Dans cette première partie, nous verrons que l'électronique moléculaire n'est pas une discipline si récente. Nous évoquerons ensuite le lien entre molécule et électronique en présentant les avantages et inconvénients de l'utilisation de systèmes organiques et les différents types de transports électroniques recensés. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur les transports au travers d'une couche organique et d'une molécule unique. Enfin, dans un dernier paragraphe, nous verrons les études de caractérisations électriques et les comparaisons de ces caractérisations faites sur des molécules archétypes.

1 Une discipline quarantenaire

L'utilisation de molécules en électronique a été proposée pour la première fois dans l'article de Mann et al en 1971² dans lequel ils proposent l'étude d'un sel organique aliphatique de cadmium à longueur de chaîne variable pris en sandwich entre différents métaux étudiés. Il montre la décroissance exponentielle de la conductance en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique prédite par la théorie de la conduction tunnel. (Figure 1)

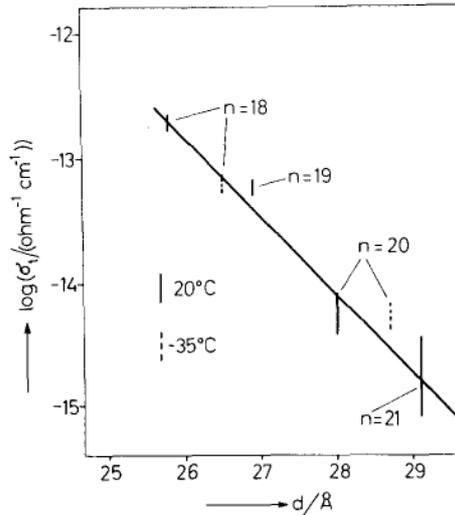


Figure 1 : Logarithme de la conductance tunnel en fonction de la distance entre les deux électrodes pour un système Al/S(n)/Hg. S(n) correspond au sel de cadmium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$ avec n le nombre total de carbone²

Les caractéristiques densité de courant-tension (j - V) ont été prédites théoriquement puis confirmées expérimentalement (Figure 2).

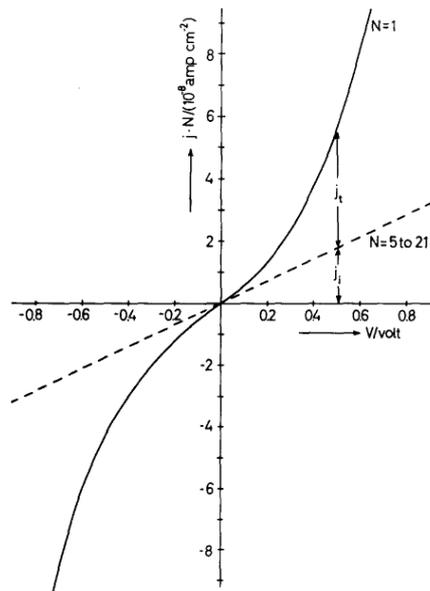


Figure 2 : Caractéristique densité de courant-tension (j - V) pour le système Al/NS(n)/Hg avec $n=20$ et N, nombre de monocouches, N=1 (ligne pleine) et N=5 à 21 (ligne pointillée)²

On peut voir sur ce graphique que si la relation entre la densité de courant j et la différence de potentiel appliquée V (j - V) n'est pas linéaire pour une monocouche, elle le devient pour un nombre de monocouche compris entre 5 et 21 mais avec une densité de courant décroissante. Il a été conclu par les auteurs que le courant pour N=5 à 21 devait être dû aux impuretés et pour N=1, à une somme entre le courant d'impureté et le courant tunnel².

Si ces premiers travaux mentionnaient l'utilisation de monocouches moléculaires, ceux mettant en relation transport électronique et structure moléculaire dans un dispositif à molécule unique ont été décrits théoriquement pour la première fois dans l'article d'Aviram et al³ publié en 1974. Dans cet article, les auteurs mentionnent l'utilisation de diodes moléculaires. Ils discutent la construction de dispositifs électroniques simples, des diodes, basée sur l'utilisation d'une molécule organique unique. Ces redresseurs moléculaires consistent en un système Π -donneur et un système Π -accepteur, séparé par un pont σ (groupement méthyle) (Figure 3)³.

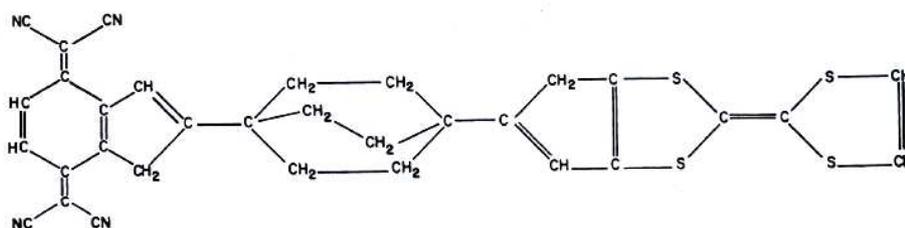


Figure 3 : Exemple d'une diode moléculaire³

Une des molécules exemples étudiées dans l'article a pour groupement accepteur le tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) et pour groupement donneur le tetrathiofulvalène (TTF). Le pont σ se constitue par un pont méthylène assurant la rigidité de la molécule.

Les auteurs décrivent le comportement propre d'une diode à l'aide des niveaux d'énergie, le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la partie accepteur et le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de la partie donneur de la molécule s'alignant avec le niveau de Fermi de l'électrode métallique (Figure 4).

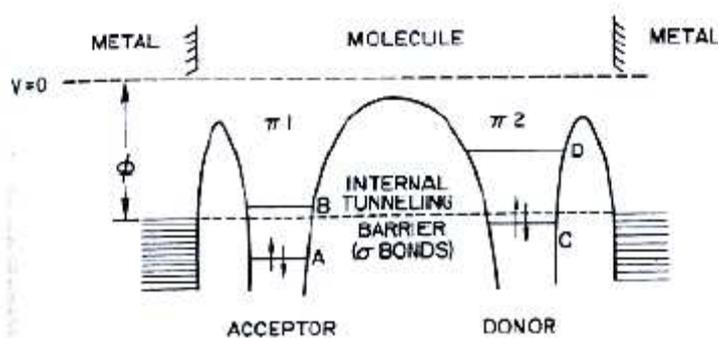


Figure 4 : Energie en fonction de la distance du dispositif. B et D correspondent aux niveaux LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et A et C aux niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de l'accepteur et du donneur respectivement³.

Avec un intérêt demeurant régulièrement croissant au fil du temps (Figure 5), des progrès rapides dans le domaine de l'électronique moléculaire ont été faits lors des quinze dernières

années grâce aux développements des techniques expérimentales. Des outils sophistiqués tels que les microscopies en champ proche et des techniques de nanolithographie ont permis aux molécules uniques d'être mises en contact avec le métal et les caractéristiques intensité-tension (I-V) d'être mesurées. Par conséquent, l'électronique moléculaire est, de nos jours, devenue un des efforts interdisciplinaires scientifiques des plus excitants⁴. L'intérêt grandissant de l'électronique moléculaire a été motivé par le besoin technologique imposé par la miniaturisation exponentielle des dispositifs électroniques conventionnels à base de semiconducteurs comme le spécifie la loi de Moore⁵ selon laquelle le nombre de transistors sur une puce double environ tous les 18 mois (il est cependant à noter que cette loi sature depuis quelques années).

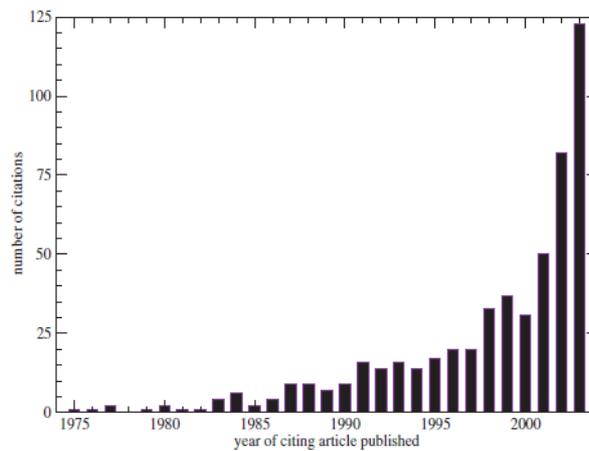


Figure 5 : Evolution des citations de l'article d'Aviram et Ratner³ en fonction des années. Cette évolution est indicatrice de l'intérêt croissant pour l'électronique moléculaire⁴.

L'électronique moléculaire est donc un domaine s'étant développé de façon à définir aujourd'hui de nouveaux défis et de nouvelles directions^{6,7,8}.

2 Molécules et électronique

2.1 Avantages et inconvénients de l'utilisation des molécules dans des dispositifs électroniques

Dans la nature, tous les processus électroniques, de la photosynthèse à la transduction de signal, ont essentiellement lieu dans des structures moléculaires. Pour des applications en électronique, les structures moléculaires ont quatre principaux avantages.

- La taille : l'échelle de taille d'une molécule se situe entre 1 et 100nm, une échelle qui permet des nanostructures fonctionnelles avec des avantages en coût, efficacité et dissipation de puissance.

- Facilité d'assemblage et reconnaissance : il est possible d'exploiter les interactions moléculaires spécifiques afin de former des nanostructures par auto assemblage. La reconnaissance moléculaire peut être utilisée pour modifier le comportement électronique, apportant des aptitudes d'interrupteur et de capteur à l'échelle de la molécule unique.

- Une stéréochimie dynamique : beaucoup de molécules ont de multiples et distinctes structures géométriques stables ou des isomères (comme les rotaxanes). De telles géométries isomériques peuvent avoir des propriétés optiques et électroniques distinctes. On peut donner comme exemple, la molécule rétinienne, le rétinaldéhyde (ou vitamine A) qui, sous impulsion photonique, change entre deux structures stables. Ce processus transforme la lumière en pulse chemoélectrique et permet la vision.

- La synthèse malléable : par choix de composition et de géométrie, il est possible de faire varier les propriétés de transport, de structure et optiques des molécules.

L'utilisation de molécules présente tout de même quelques inconvénients pratiques, restant cependant mineurs par rapport aux avantages :

- Une forte instabilité aux hautes températures, ce qui oblige de travailler à température ambiante ou à basse température⁷.

- L'incompatibilité de certains solvants de solubilisation de la molécule avec le dispositif expérimental utilisé.

2.2 Transport électronique au travers des matériaux organiques

Le transport électrique au travers de systèmes organiques est un vaste sujet qui dépend du type de système étudié. Il existe différents modèles de transport électronique dans les matériaux organiques. On peut citer le hopping (pour des mauvais conducteurs) et le transport de bande, les conduction type p et n, les polarons (pour des polymères conducteurs), le transport de contact, le transport au travers de couche moléculaire et au travers de molécules uniques⁹. Chacun de ces types sera brièvement décrit sauf pour les deux derniers cités pour lesquels nous décrirons le mécanisme, quelques techniques d'étude et certains résultats obtenus avec ces techniques.

2.2.1 Hopping versus transport de bande

Les injections de charges et le transport dans des matériaux organiques ne sont pas encore entièrement compris en détail. En général, on distingue deux types principaux de mécanismes de transport de charges : le hopping et le transport de bande.

Le mécanisme de hopping est typique des matériaux désordonnés tel que des films organiques de α -sexithienyl (T6) ou de Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq3). Le transport a lieu par saut entre des états moléculaires localisés¹⁰ et dépend fortement de paramètres comme la température, le champ électrique, les impuretés présentes dans le matériau et la concentration des porteurs de charges^{11,12,13}. Ceci mène à une plus petite mobilité que par les états de bandes délocalisées, comme dans les semiconducteurs organiques cristallins¹⁴.

Le transport de bande dans les matériaux organiques n'apparaît qu'à basse température pour des systèmes hautement ordonnés^{15,16} tels que des cristaux organiques uniques, lorsque le libre parcours moyen des porteurs de charge excède la distance intermoléculaire¹⁷. La bande de valence provient alors du recouvrement des niveaux HOMO et la bande de conduction du recouvrement des niveaux LUMO de la molécule¹⁸.

2.2.2 Conduction type-n et type-p

Il est d'abord à noter que les termes « type-n » et « type-p » dans les semiconducteurs organiques n'ont pas le même sens que dans les semiconducteurs inorganiques. Pour les semiconducteurs inorganiques, « type-n » (« type-p ») se réfère au dopage avec des électrons donneurs (accepteurs). Dans le cas organique, un matériau « type-n » (« type-p ») est un matériau dans lequel les électrons (trous) sont plus facilement injectés que les trous (électrons)¹⁹.

Dans les semiconducteurs organiques, la conduction de type-p est en général plus fréquente que la conduction de type-n, c'est-à-dire que dans la plupart des matériaux organiques, le transport par trous est favorisé. Ceci a été expliqué par le fait que les électrons sont beaucoup plus facilement attrapés que les trous à l'interface diélectrique-organique^{20,21}. Quelques travaux ont cependant été rapportés sur des semiconducteurs organiques^{22,23} de type-n ainsi que sur les matériaux organiques ambipolaires (qui s'avèrent être soit p soit n, tout dépend de la tension de grille appliquée^{21,24}). Cependant, la mobilité des électrons est généralement inférieure à celle des trous. Il faut également noter que le substrat influence facilement le type de transport de la couche organique. Ainsi pour des structures de type FET

(Field Emission Transistor), la rareté des conducteurs type-n a été attribuée à l'existence d'états de surface et interface du substrat en SiO_2 .

2.2.3 Les polarons

Comme les forces intermoléculaires (type Van der Waals) sont beaucoup plus faibles dans les matériaux organiques que les liaisons covalentes ou ioniques dans les cristaux inorganiques, les matériaux organiques sont beaucoup moins rigides que les substances inorganiques²⁵. Un porteur de charge se propageant est donc plus apte à distordre localement le matériau hôte. Le porteur de charge, combiné avec la déformation l'accompagnant, peut être traité comme une quasi particule appelée polaron. Un polaron est porteur d'un spin un demi alors que deux polarons associés (appelé bipolarons) sont sans spin²⁶. La formation de polarons réduit généralement la mobilité des porteurs de charges^{15,27,28}.

2.2.4 Transport d'interfaces

On réalise de plus en plus que le transport électronique dans des matériaux organiques est déterminé non seulement par les caractéristiques du conducteur organique lui-même mais aussi par l'interaction avec la couche diélectrique adjacente^{29,30,31}. Ceci est d'autant plus important que les dispositifs sont en général des couches minces.

Exceptés les mécanismes de conduction, l'injection de charge dans les matériaux organiques est aussi d'une importance cruciale pour la performance du dispositif. Le mécanisme d'injection de charge dépend fortement de l'interface entre le contact métallique et le matériau organique. Ceci peut mettre en jeu des impuretés, des défauts structuraux, des accumulations de charges, des liaisons pendantes, des dipôles, les groupes fonctionnels des molécules et d'autres effets, pour lesquels la fabrication des échantillons a aussi son importance. L'injection de porteurs au travers d'une interface métal-organique est déterminée par la hauteur de la barrière d'énergie et de la densité d'état (DOS) au niveau de Fermi (E_F) du contact métallique^{32,33}. La résistance de contact peut résulter de la mise au même niveau de la HOMO (pour des semiconducteurs de type p) ou de la LUMO (semiconducteurs de type n) avec le travail de sortie de l'électrode métallique. La barrière résultante donne lieu à un comportement non-linéaire (comportement de diode). La résistance de l'interface dépend exponentiellement de la hauteur de la barrière et linéairement de la densité d'état du contact métallique à E_F . Les concepts d'interface métal-semiconducteur inorganique doivent être utilisés avec précautions vu le caractère désordonné des couches moléculaires. Ainsi, il est

communément accepté que le concept de courbure de bande, comme dans une diode Schottky, ne s'applique pas dans le cas d'une interface métal-semiconducteur organique.

2.2.5 Transport au travers d'une couche moléculaire

Le transport au travers d'une couche moléculaire provient de mesures faites sur des SAMs (self-assembled monolayers) c'est-à-dire des monocouches moléculaires autoassemblées. Les résultats obtenus sont issus de mesures réalisées sur un grand nombre de molécules.

2.2.5.1 Mécanisme de transport

Une classification possible des mécanismes de transport électrique à travers une couche organique d'épaisseur moléculaire est proposée par Wang et al³⁴. Ils proposent quatre mécanismes de conduction possibles listés dans la Figure 6 avec leur courant caractéristique ainsi que leurs dépendances éventuelles en température et/ou en tension.

Conduction mechanism	Characteristic behaviour	Temperature dependence	Voltage dependence
Direct tunnelling ^a	$J \sim V \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m\Phi}\right)$	None	$J \sim V$
Fowler-Nordheim tunnelling	$J \sim V^2 \exp\left(-\frac{4d\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3q\hbar V}\right)$	None	$\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$
Thermionic emission	$J \sim T^2 \exp\left(-\frac{\Phi - q\sqrt{qV/4\pi\epsilon d}}{k_B T}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \sim \frac{1}{T}$	$\ln(J) \sim V^{1/2}$
Hopping conduction	$J \sim V \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \sim \frac{1}{T}$	$J \sim V$

^a This characteristic of direct tunnelling is valid for the low bias regime (see equation (3a)).

Figure 6 : Mécanisme de conduction possible dans une couche moléculaire³⁴

Si on considère l'activation thermique, on peut distinguer deux catégories de conduction : les conductions de type thermoionique ou hopping dont les caractéristiques I-V sont dépendantes de la température et les conductions de type tunnel direct ou tunnel de Fowler-Nordheim dont les caractéristiques I-V ne sont pas dépendantes de la température. Le premier type se retrouvera par exemple avec des SAMs de 4-thioacetylphenyl³⁵ alors que l'autre se retrouvera avec des SAMs de 1,4-phenylene diisocyanide³⁶. D'autre part, on s'attend à avoir un mécanisme de conduction de type tunnel lorsque le niveau de Fermi des contacts se trouve à l'intérieur du large gap HOMO-LUMO de molécules de courtes tailles comme des alcanethiols. Des travaux antérieurs sur des monocouches d'alcanes obtenus par Langmuir-

Blodgett² montrent une composante du transport dominée par les impuretés, suffisamment importante pour compliquer les analyses. Une majeure partie des mesures effectuées sur des SAMs d'alcanethiols^{37,38,39,40} ont été réalisées à 300K ce qui est insuffisant pour prouver que la conduction tunnel est le mécanisme dominant.

2.2.5.2 Techniques d'études

Nous présentons quelques méthodes permettant d'obtenir une information de transport au travers de couches moléculaires. Nous nous restreindrons aux méthodes les plus documentées. Une liste plus exhaustive peut être trouvée dans des articles de revue⁴¹.

2.2.5.2.1 Dispositif à goutte de mercure

Le premier dispositif à goutte de mercure (hanging mercury drop electrode : HMDE), recouverte d'une monocouche moléculaire a été réalisé pour imiter une membrane biologique⁴². Grâce à ce dispositif, il est possible de fabriquer une jonction Hg-SAM-Métal (Figure 7) avec une surface bien définie^{43,44}.

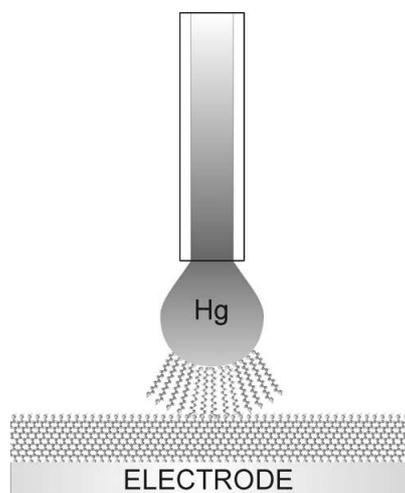


Figure 7 : Schéma d'un dispositif à goutte de mercure⁴¹

Quand la seconde électrode métallique est aussi du mercure le processus est relativement simple et mène à des jonctions très reproductibles. Dans un capillaire en verre, deux gouttes de mercure sont mises en contact. La surface est définie par la section transversale du capillaire et la distance entre les gouttes de mercure par la longueur des SAMs. Quand la seconde électrode n'est pas du mercure mais une couche métallique, la jonction peut être faite à plusieurs reprises avec la même goutte de mercure au même endroit du substrat faisant le contact inférieur. De plus, la simplicité de cette technologie permet de procéder aux mesures

sur un large nombre de jonctions moléculaires à substrat défini ou sur plusieurs substrats différents.

La Figure 8 montre deux courbes I-V typiques obtenues avec deux expériences différentes sur des jonctions Hg-C₁₂-C₁₂-Hg avec C₁₂: dodécane-thiol⁴⁰.

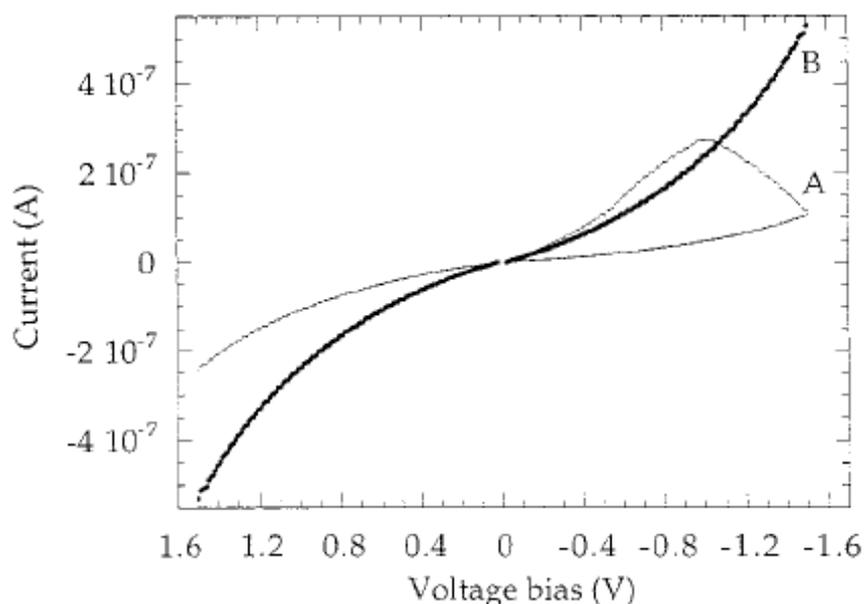


Figure 8 : Courbes I-V obtenues pour une jonction Hg-C₁₂-C₁₂-Hg. A : la jonction est formée entre une goutte et une électrode de 1cm² de mercure. B : la jonction est formée entre deux gouttes de mercure⁴⁰.

La courbe A correspond à la jonction formée entre une goutte de mercure et une électrode de mercure de 1cm² immergée dans une solution à 5% de dodécane-thiol dans l'hexadécane. Une large hystérèse est observée dans le premier demi-cycle I-V. Il est probable que ce comportement soit dû à l'évaporation du solvant initialement piégé dans la jonction. La courbe B correspond à la jonction formée entre deux gouttes de mercure. Les courbes I-V obtenues par ce type de jonction sont beaucoup plus reproductibles et on y observe rarement une hystérèse. L'utilisation de deux électrodes sphériques (goutte) de mercure est une stratégie clairement préférée pour la formation d'une bonne jonction.

2.2.5.2.2 Nanopores

La création d'un nanopore ou nanopuits se fait au sein d'un matériau isolant tel que SiO₂ ou Si₃N₄³⁵. La couche isolante est gravée localement par lithographie électronique et gravure plasma ou par FIB (Focussed Ion Beam). Il en résulte l'obtention d'un nanopore de diamètre variant de 30nm à 60nm. Le substrat en dessous de la couche isolante peut être de n'importe

quel métal ou semiconducteur apte à la formation de SAMs^{45,46}. La dernière étape consiste à évaporer le contact supérieur sur la couche de SAMs (Figure 9).

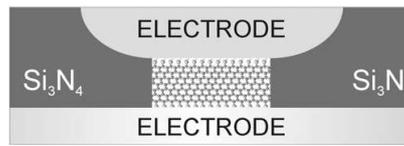


Figure 9 : Représentation schématique d'un dispositif à nanopores. Les pores ont un diamètre compris entre 30 et 60nm⁴¹

Cette technologie a l'avantage, par rapport aux autres techniques, de pouvoir fabriquer plusieurs jonctions moléculaires sur un même échantillon. Ceci est optimal pour des études statistiques sur les mesures effectuées^{35,46}. Cependant, elle présente un inconvénient majeur. Lors de l'évaporation de l'électrode supérieure, si la couche de SAMs n'est pas homogène et ne comble pas toute la surface, des filaments métalliques peuvent venir court-circuiter la jonction^{47,48}. Des techniques expérimentales ont cependant été mises au point pour limiter ces problèmes comme l'évaporation à faible taux de dépôt ou encore l'évaporation à froid.

La Figure 10 montre la courbe I-V d'une jonction obtenue par nanopore mesurée à température ambiante³⁵.

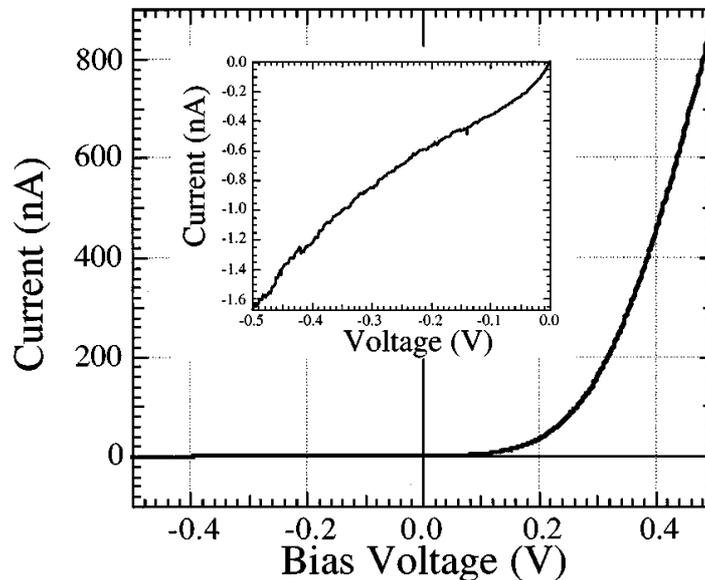


Figure 10 : Caractéristique I-V à température ambiante d'une jonction moléculaire obtenue par nanopore. L'encart est un agrandissement des valeurs de courant en fonction des tensions négatives³⁵.

Les tensions positives correspondent aux électrons émis par l'électrode supérieure (ici en Au/Ti) et collectés par l'électrode inférieure en or. Les caractéristiques I-V sous tensions négatives sont montrées dans l'encart de la Figure 10. On peut observer de manière assez

nette un comportement caractéristique d'une diode : le courant à +1V est 500 fois plus important que celui à -1V. Pendant que la partie de la courbe I-V pour des tensions négatives est plutôt linéaire, celle des tensions positives est de type exponentiel. Pour différents dispositifs, l'amplitude du courant varie un peu à cause des variations de la surface du nanopore, mais le caractère diodique est toujours observé³⁵.

2.2.5.2.3 Réseau 2D de nanoparticules

Une méthode récente pour mesurer le transport dans le plan au travers de plusieurs jonctions moléculaires met en jeu la formation d'une monocouche de nanoparticules (NPs) à large échelle par technique Langmuir-Blodgett ou impression par micro-contact (Figure 11).

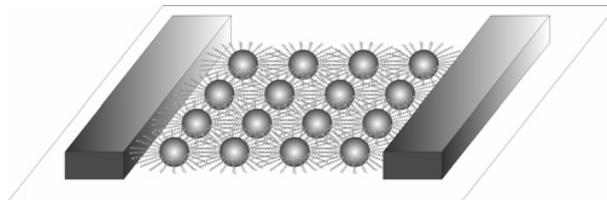


Figure 11 : Représentation schématique d'un réseau 2D de nanoparticules⁴¹

La monocouche ainsi formée consiste en des NP colloïdales d'or encapsulées par des alcanethiols⁴⁹. Pour fabriquer ces réseaux à longue échelle, des particules d'or de quelques nanomètres de diamètre sont encapsulées avec des alcanethiols en mélangeant une solution de NPs dans l'éthanol avec une solution d'alcanethiols^{50,51}. Après la séparation entre les NPs d'or encapsulées et l'éthanol, elles sont dispersées dans le chloroforme formant alors une suspension. Afin de former une monocouche de NPs sur une surface de plusieurs micromètres carrés, cette suspension peut être étalée par la technique de Langmuir-Blodgett⁵² ou par impression par micro-contact en utilisant un tampon en PDMS⁵³. Avec des conditions optimales, les monocouches se forment en observant un réseau hexagonal compact de NPs encapsulées à long ordre^{50,52}.

Un exemple d'étude est celui de l'échange d'octanethiols (molécules de type isolantes) par des molécules d'OPE (molécules de type conductrices) dans le réseau de particules (Figure 12)⁵⁴.

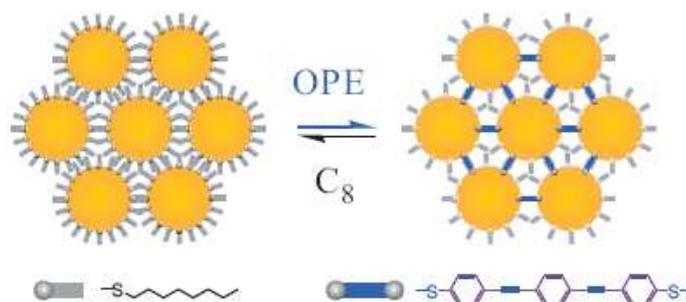


Figure 12 : Représentation schématique d'un processus d'échange moléculaire entre l'octanedithiol (réseau non connecté) et l'OPE (réseau interconnecté)⁵⁴

La Figure 13 illustre la caractéristique I-V typique d'un réseau de C₈ (points noirs et gris) et du réseau après l'échange avec des OPE (points bleus et bleus ciels)⁵⁵.

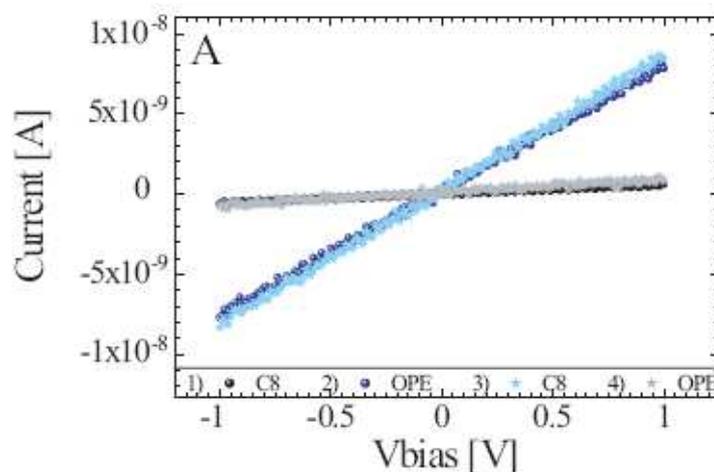


Figure 13 : Caractéristique I-V à température ambiante du réseau avec les octanedithiols (points noirs et gris) et du réseau après l'échange de molécule (points bleus et bleus ciels)⁵⁵

On remarque, entre la première et la seconde mesure, une augmentation conséquente du courant dans le réseau, représentatif d'une décroissance de la résistance de plus d'un ordre de grandeur. Cette décroissance significative peut être due à deux effets : la formation d'une jonction moléculaire avec une molécule reliant deux particules et le caractère conjugué de l'OPE faisant de lui un meilleur conducteur que l'alcanethiol⁵⁵.

2.2.5.2.4 Microscope à force atomique avec sonde conductrice (Conducting probe atomic force microscope : CP-AFM)

Dans un CP-AFM, une sonde conductrice est mise directement en contact avec les molécules adsorbées sur le substrat conducteur (ou électrode) (Figure 14).

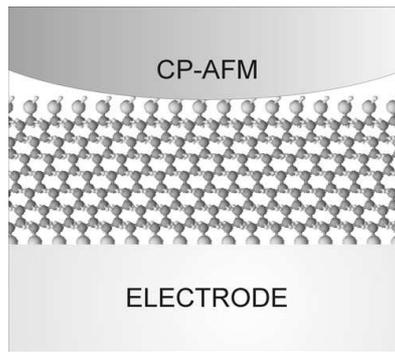


Figure 14 : Représentation schématique d'une pointe de CP-AFM en contact avec des molécules sur un substrat conducteur⁴¹

En appliquant une tension DC entre la sonde et le substrat, le transport électronique au travers d'un ensemble de molécules peut être étudié⁵⁶ par enregistrement de la force et de la déflexion de la pointe. Cependant, pour étudier le transport électronique au travers d'une monocouche moléculaire, un substrat conducteur agissant comme électrode est requis. Pour cela, la pointe du CP-AFM est métallisée, ce qui lui donne une taille non atomique par rapport à celle d'un STM^{56,57} (technique qui sera vue ultérieurement) induisant une incertitude plus importante quand au nombre de molécules mesurées. La technologie de détection de mouvement d'un AFM permet un bon contrôle du couplage mécanique entre la pointe et la couche.

Les caractéristiques I-V d'alkanethiols de longueurs différentes mesurées par CP-AFM sont représentées Figure 15.

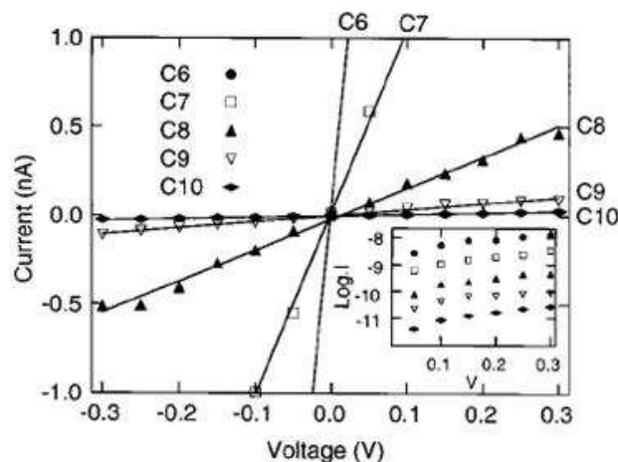


Figure 15 : Courbes I-V pour un système Pointe AFM-alkanethiols-Au avec un nombre de carbone pour l'alkanethiols variant de 6 à 10⁵⁶.

Les courbes de la Figure 15 ont été tirées de la partie linéaire de la caractéristique I-V d'un système pointe AFM recouverte d'or-molécules-or. Toutes les mesures ont été prises avec la

même force de $2nN$. On peut remarquer que la conductivité des molécules diminue avec l'augmentation croissante de la chaîne butyle⁵⁶.

2.2.6 Transport au travers d'une molécule unique

Le transport au travers d'une molécule unique est réalisé de manière statistique. Soit avec une même jonction qui peut s'ouvrir et se fermer de manière réversible (STM, MCBJ) soit par la mesure de plusieurs échantillons donnant lieu à une statistique finale (électromigration).

2.2.6.1 Mécanisme de transport

Le transport au travers d'une molécule unique est très différent de celui dans un matériau massif. Pour décrire le mécanisme de transfert d'électrons au travers d'une molécule, il faut considérer le diagramme des niveaux d'énergie du système métal-molécule-métal comme représenté Figure 16.

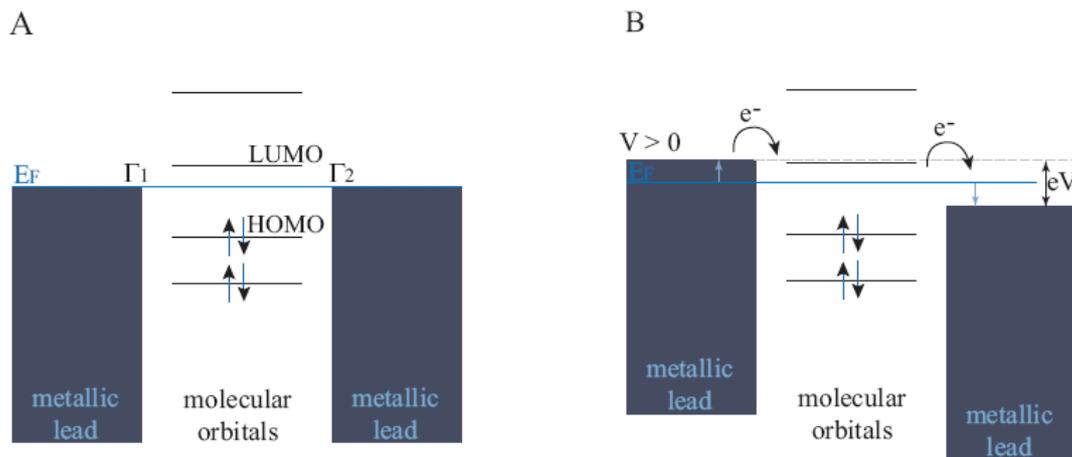


Figure 16 : Diagramme d'énergie d'une molécule entre deux électrodes métalliques avec une énergie de Fermi E_F . A : Aucune tension n'est appliquée sur les électrodes. B : Application d'une tension provoquant l'ajustement du niveau de Fermi de l'électron avec la LUMO de la molécule permettant ainsi le passage des électrons⁵⁴.

Si les électrodes métalliques sont définies par un niveau d'énergie continu, la molécule sera définie par des niveaux discrets appelés orbitales moléculaires. On peut distinguer les niveaux occupés (en dessous de l'énergie de Fermi E_F) des niveaux vides (au dessus de E_F). Les électrons peuvent circuler si un de ces niveaux se situe au même niveau que celui de Fermi. Ceci n'est généralement pas le cas du fait que la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est séparée par quelques électrons-Volts (eV) de l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Un moyen pour permettre le transfert d'électrons est de changer le niveau

d'énergie d'une des électrodes par application d'une tension entre celles-ci comme illustré Figure 16b. Cette tension va provoquer un décalage des niveaux d'énergie des électrodes d'une valeur $e.V$ à l'intérieur duquel le transfert d'électron sera possible. L'électrode de gauche, pour se mettre au même niveau que la LUMO de la molécule ajuste son niveau d'énergie à $E_F+eV/2$ alors que celle de droite l'ajuste à $E_F-eV/2$ afin de respecter l'écart de $e.V$ entre les électrodes⁵⁴.

Pour caractériser quantitativement le courant, il faut considérer le temps nécessaire pour que les électrons passent de l'électrode à la molécule et de la molécule à la seconde électrode. Pour cela, on introduit les taux de tunneling Γ_1/\hbar et Γ_2/\hbar correspondant à ces temps caractéristiques et représentatifs du couplage entre les électrodes et la molécule, pour les contacts gauche et droit respectivement. Physiquement, Γ_i/\hbar est le nombre de fois par seconde qu'un électron réussit à passer au travers de la barrière énergétique ($i=1,2$). Ce taux de tunneling, induit également un élargissement des orbitales moléculaires. En effet, dans le cas d'un couplage fort entre les électrodes et la molécule, il y a recouvrement entre les orbitales moléculaires et les états électroniques des électrodes. Ceci mène à une hybridation des états électroniques, et ainsi, à une délocalisation commune des fonctions d'onde électroniques s'étendant sur toute la jonction. Ceci provoque un élargissement des niveaux d'énergie $\Gamma=\Gamma_1+\Gamma_2$ ainsi qu'un décalage des orbitales moléculaires comme illustré Figure 17⁵⁴.

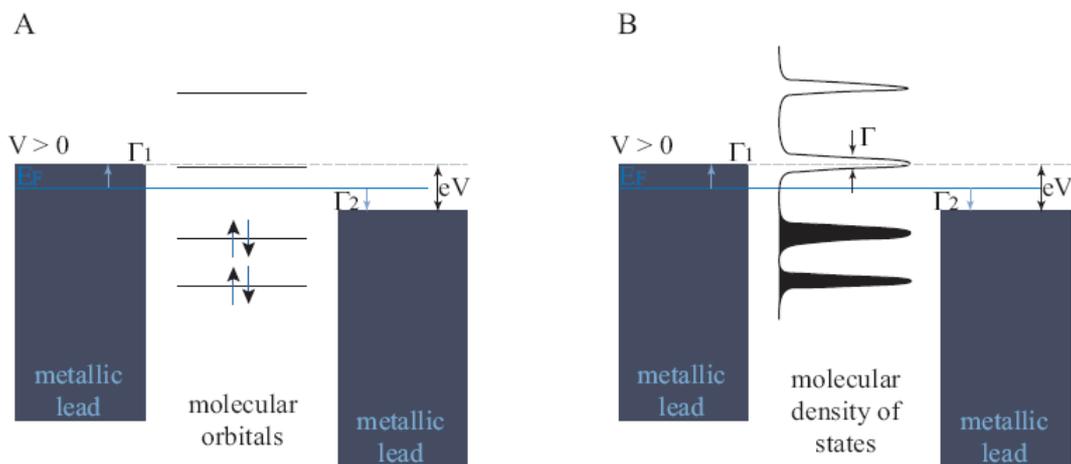


Figure 17 : Transport au travers d'une jonction métal-molécule-métal. A : le couplage entre la molécule et le métal est faible et les niveaux sont bien définis. B : le couplage est fort, il y a un élargissement des niveaux d'énergie ainsi qu'un décalage au niveau de E_F ⁵⁴.

2.2.6.2 Techniques d'études

Le modèle simplifié de transport à travers une molécule suggère que le couplage entre la molécule et le métal ainsi qu'un changement d'environnement électrostatique vont modifier

sensiblement le comportement électrique. Il est très difficile de maîtriser ces effets et ainsi, complexe d'obtenir des mesures reproductibles. Une approche fréquemment utilisée consiste à étudier le comportement moyen à l'aide d'études statistiques.

2.2.6.2.1 Microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope : STM)

Le STM scanne une surface avec une pointe conductrice à l'extrémité de préférence atomique. Un potentiel est appliqué entre la pointe du STM et une surface conductrice et le courant résultant entre les deux est enregistré⁵⁸. Lorsque le courant tunnel est maintenu constant (mode à courant constant), le profil de hauteur de la surface est enregistré. Lorsque la position de la pointe est maintenue constante (mode à hauteur constante), le courant est enregistré. Souvent, des résultats plus pertinents sont obtenus lorsque le STM fonctionne avec les deux modes, c'est-à-dire que le courant et la hauteur sont conjointement enregistrés lorsque la pointe balaye la surface.

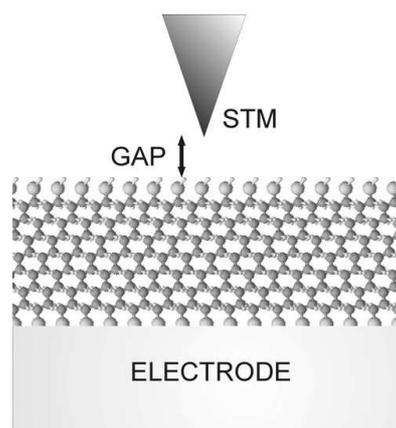


Figure 18 : Représentation schématique du dispositif STM⁴¹

En utilisant un échantillon conducteur, une SAM (Self-Assembled Monolayer : monocouche auto-assemblée) à la surface d'un film métallique peut être étudiée (Figure 18). La facilité expérimentale d'utilisation d'un STM fait de cette technique l'une des plus employées pour l'étude de monocouches moléculaires, en dépit des risques de chimisorption des SAMs sur la pointe du STM^{37,59,60,61,62,63}. Le STM est capable d'enregistrer de très faibles courants. L'avantage majeur du STM est l'enregistrement simultané du courant et de la morphologie de l'échantillon à l'échelle atomique, et, de ce fait, la pointe peut être utilisée pour contacter et mesurer des endroits spécifiques ou des molécules. Ceci implique que des molécules uniques peuvent être mesurées, mais dans une SAM, il est difficile de savoir exactement combien de molécules seront mesurées puisque la taille et la forme de la pointe, bien que supposées

atomiques, sont inconnues. De plus, puisque la pointe peut bouger rapidement du haut vers le bas pour fabriquer à chaque fois une nouvelle jonction moléculaire, des statistiques peuvent être réalisées et les fluctuations dues aux différents contacts peuvent être exclues des résultats.

Les caractéristiques I-V d'alkanedithiols en C₆, C₈ et C₁₀ obtenues suite à la formation rapide de 1000 jonctions Or-Molécule-Or sont représentées Figure 19³⁷.

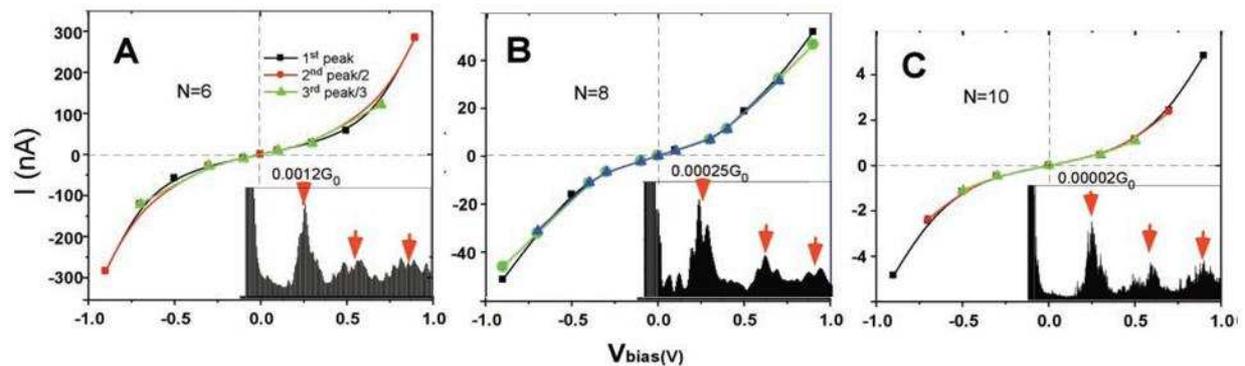


Figure 19 : Caractéristiques I-V pour des jonctions de A : hexanedithiol, B : octanedithiol, C : Décanedithiol mesurées à l'aide d'un STM. En encart pour chacun des graphiques, les histogrammes de conductance pour chacune des molécules³⁷.

Les histogrammes qui se trouvent dans les encarts des Figure 19 A, B et C ont été construits à partir d'environ 1000 courbes de conductance des jonctions en présence des molécules. Pour chacun des histogrammes, on remarque des pics pour certaines valeurs de conductance. Les courbes I-V des Figure 19 A, B et C ont été mesurées au niveau de ces pics. On peut remarquer de nouveau, comme pour les études faites avec l'AFM, que le courant décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne butyle³⁷.

2.2.6.2.2 Jonctions brisées

Les jonctions brisées peuvent se diviser en deux parties : les jonctions à brisure mécanique contrôlée (Mechanically Controllable Break Junction : MCBJ) et l'électromigration.

2.2.6.2.2.1 MCBJ

Les MCBJ ont été développées pour la première fois en 1992⁶⁴. La technique consiste en un pont métallique suspendu défini par lithographie ou un fil métallique sur un gap gravé dans une couche (polymère ou oxyde) déposée, de préférence, sur un substrat pliable. Une tige piézoélectrique vient plier par en dessous le substrat avec une précision micrométrique

pendant que les contre-supports situés sur les bords de l'échantillon le maintiennent dans une position fixe (Figure 20).

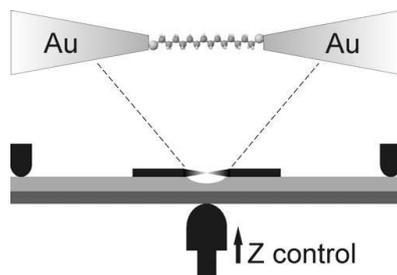


Figure 20 : Schéma d'un dispositif de jonction à brisure mécanique⁴¹

La courbure du substrat mène à l'élongation dans le plan de l'électrode causant la rupture du pont métallique. Le principal avantage de la technique de MCBJ est le contrôle subnanométrique du contact avec la possibilité de mesurer une molécule unique. De plus, la courbure en va-et-vient du substrat permet de procéder à une statistique sur un grand nombre de mesures avec une seule jonction.

Les résultats illustrés par la Figure 21 sont issus d'une centaine de cycles d'ouverture-fermeture réalisés sur cinq échantillons, dans le métisylène pur et dans une solution à 1mM d'octanedithiol dans le métisylène. Ils correspondent à la variation de la conductance en fonction du déplacement de la tige piézoélectrique⁶⁵.

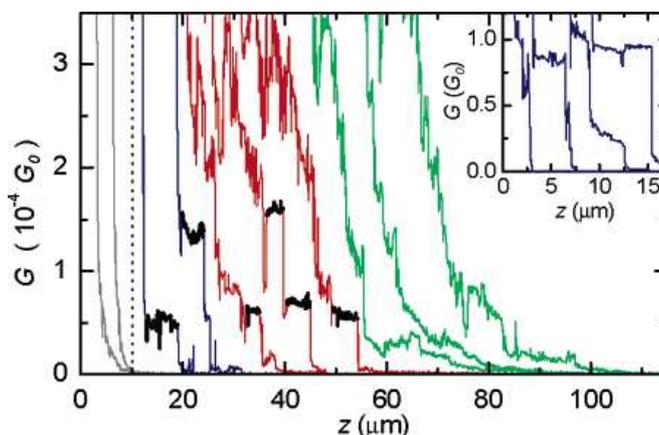


Figure 21 : Variation de la conductance pendant les processus de rupture d'une jonction dans le métisylène pur (courbes à gauche de la ligne pointillée verticale) et dans une solution d'octanedithiol dans le métisylène (courbes à droite de la ligne pointillée verticale). Les courbes sont décalées au niveau des abscisses pour plus de clarté⁶⁵.

La courbe dans l'encart correspond à la conductance d'un contact obtenu par un atome d'or. La Figure 21 montre comment les courbes de conductance $G(z)$ sont modifiées par la présence de molécules d'octanedithiol. Alors que $G(z)$ décroît de façon exponentielle dans le

solvant pur (courbes à gauche de la ligne pointillée verticale), on remarque l'apparition de plateaux distincts dans la solution contenant les molécules. Ces plateaux sont la signature de la formation d'une jonction avec une seule (ou quelques) molécule(s). On peut également voir trois types de mesures distinctes : des mesures « nettes » (courbes bleues), des mesures relativement bruyantes (courbes rouges) synonymes d'un large degré de mouvement moléculaire au sein de la jonction et des mesures qui n'ont pas montré de plateau (courbes vertes) signifiant qu'il n'y a pas eu formation d'une jonction moléculaire⁶⁵ (ces mesures représentent 50% des mesures effectuées).

2.2.6.2.2.2 *Electromigration*

Dans une jonction brisée formée par électromigration, le gap entre les deux électrodes est créé en faisant passer un courant électrique au travers d'un « fil » défini par lithographie^{66,67}. Le flux d'électrons déplace les impuretés et les défauts dans le système. En raison des courants importants, l'électromigration des atomes d'or a lieu. Il en résulte finalement la rupture du fil métallique. Grâce à cette technique un gap de un à deux nanomètres entre les électrodes est réalisable^{66,68,69,70}. Contrairement au MCBJ, les jonctions formées par électromigration ne permettent pas de réaliser un grand nombre de mesures avec la même jonction. Une statistique des mesures implique l'utilisation d'un grand nombre d'échantillons⁶⁶.

Les Figure 22a et b montrent les caractéristiques I-V de jonctions obtenues par électromigration lorsqu'une tension de grille est appliquée⁷¹, avec les molécules associées à chaque graphique.

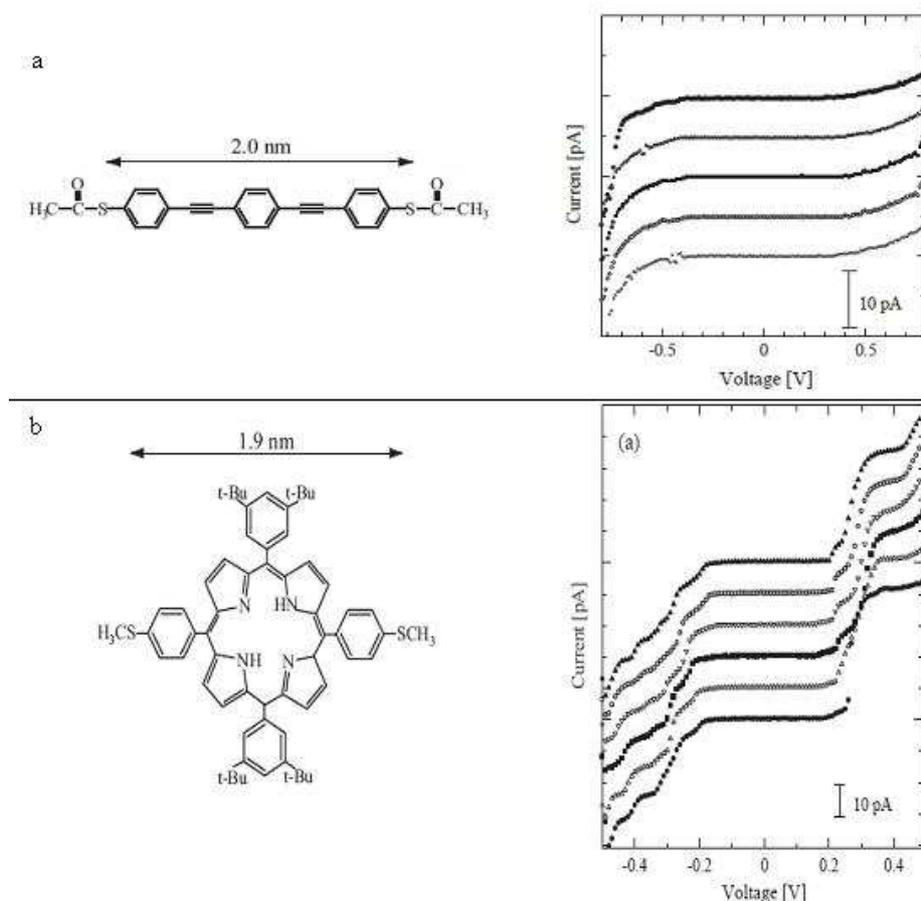


Figure 22 : Caractéristiques I-V de jonctions moléculaire faites par électromigration avec a) une molécule conjuguée, b) une porphyrine. Les mesures ont été faites à 5K. Les graphiques associés aux molécules se situent à droite de celles-ci⁷¹.

Les caractéristiques I-V obtenues sont issues, à chaque fois, de l'étude d'une vingtaine de jonctions électromigrées à une température de 5K. Pour la molécule de la Figure 22a, on peut remarquer qu'il n'y a aucune dépendance du courant en fonction de la tension de grille V_g . Ce résultat suggère que la conduction électronique au travers d'une jonction est dominée par un tunneling direct entre les électrodes qui n'utilise pas les états délocalisés de la molécule. En revanche pour la molécule de la Figure 22b, on peut observer d'une part que les courbes I-V semblent être sensibles à V_g et d'autre part qu'il y a présence d'escaliers sur les courbes. Ceci est caractéristique d'un cas de blocage de Coulomb au travers de la molécule⁷¹.

Bien que ces techniques aient permis de caractériser le transport au travers de molécules avec un certain succès, il n'existe pas de méthode parfaite. En effet, le STM et MCBJ sont des systèmes qui « fatiguent » et la $n^{\text{ième}}$ mesure n'est pas forcément indépendante de la $(n-1)^{\text{ième}}$. Quant aux jonctions formées par électromigration, elles ne sont pas fiables à 100% (présence de clusters d'or, d'or désordonné) et un grand nombre d'échantillons est nécessaire pour faire de bonnes études statistiques.

3 Caractérisation et comparaison des molécules archétypes

La littérature est foisonnante et il est difficile de montrer un modèle et des conclusions recueillant le consensus de la communauté. Il est cependant possible d'extraire des tendances communes à certaines familles, dont nous présenterons un résumé pour les deux plus étudiées, considérées comme des systèmes archétypes : les alcanes mono ou dithiolés et les molécules Π -conjuguées.

3.1 Alcanes

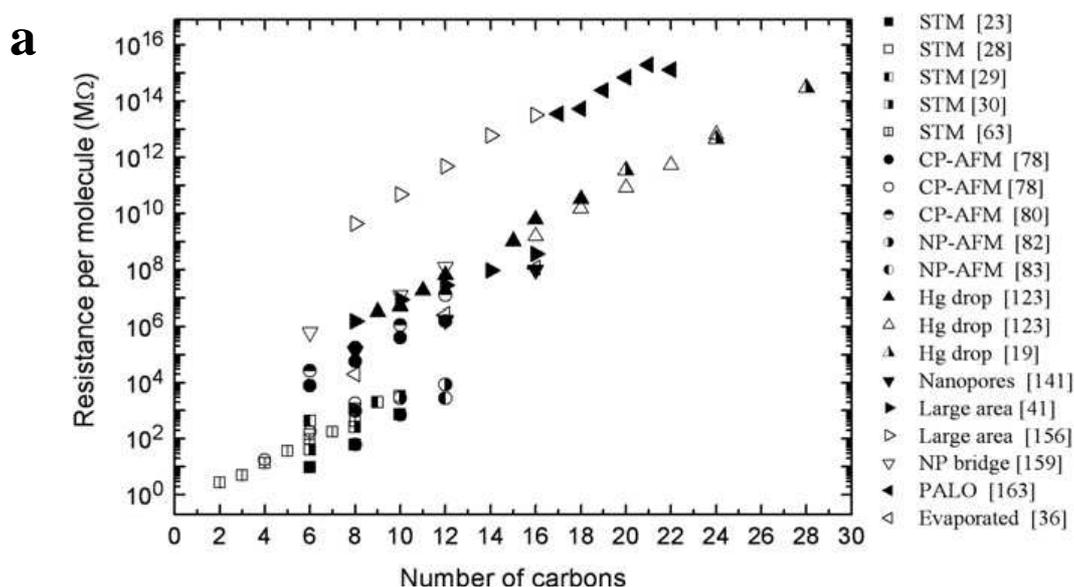
En général, le courant (J) au travers d'une barrière moléculaire tunnel décroît exponentiellement avec la longueur croissante de la molécule (d) c'est-à-dire

$$J \propto \exp(-\beta d)^{72,39,73} \quad (1)$$

où β est la constante de décroissance exponentielle en \AA^{-1} . Quand la résistance par molécule (R_{mol}) est tracée en fonction du nombre d'atomes de carbone (N) par chaîne alcane, la constante β par atome de carbone devient alors β_N et peut être obtenue avec la formule

$$R_{mol} = R_0 \exp(\beta_N N) \quad (2)$$

où R_0 est la résistance de contact⁵⁷. Les résultats des dernières années sur la dépendance de la résistance des molécules en fonction de la longueur de chaînes sont résumés dans le graphique et le tableau suivants (Figure 23).



b	Number of carbons (N)	Contacts	Technique	Number of molecules ^a	β_N (per carbon) ^b	Figure 15
	6, 8, 10	Au-S/S-Au	STM	1	1.09	■
	6, 8	Au-S/S-Au	STM	1	0.99	□
	6, 8, 9	Au-S/S-Au	STM	1	0.51	▣
	6, 8, 10	Au-S/S-Au	STM	1	1.09	▤
	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	Au-NH ₂ /NH ₂ -Au	STM	1	0.86	▥
	6, 8, 10, 12	Au-S/CH ₃ -Au	CP-AFM	100-1000	0.88	●
	4, 6, 8	Au-S/S-Au	CP-AFM	100-1000	1.16	○
	6, 8, 10, 12	Au-S/CH ₃ -Au	CP-AFM	1000	1.01	◐
	8, 10, 12	Au-S/S-Au	Nanoparticle AFM	1	0.54	◑
	8, 10, 12	Au-S/S-Au	Nanoparticle AFM	1	0.95	◒
	9, 10, 11, 12, 15, 16, 18	Au-S/S-Hg	Hanging Hg drop junction	2.5×10^{11}	1.06	▲
	16, 18, 20, 22, 24	Au-S/S-Hg	Hanging Hg drop junction	2.5×10^{11}	1.01	△
	20, 24, 28	Ag-S/S-Hg	Hanging Hg drop junction	3.7×10^{11}	0.85	▲
	8, 12, 16	Au-S/CH ₃ -Au	Nanopores	7300	0.83	▼
	8, 10, 12, 14, 16	Au-S/SH-PEDOT	Large area junction	3.2×10^8 - 3.6×10^{10}	0.66	▶
	8, 10, 12, 14, 16	Au-S/CH ₃ -PmPV	Large area junction	3.2×10^{11} - 3.2×10^{12}	1.13	▷
	6, 10, 12	Au-S/CH ₃ -Au/Au-CH ₃ /S-Au	Nanoparticle bridge	100	0.87	▽
	17, 18, 19, 20, 21, 22	Al ₂ O ₃ -O ⁻ CO/CH ₃ -Au	PALO	9.2×10^{12}	0.85	◀
	8, 12, 16	Au-S/CH ₃ -Au	Thermally evaporated	1.5×10^7	1.08	◁

Figure 23 : a : Résistance en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la molécule obtenue avec différents dispositifs expérimentaux (échelle logarithmique). b : Comparaison des différents facteurs β mesurés sur les dispositifs expérimentaux et le nombre d'atome de carbone⁴¹

La Figure 23a montre que dans toutes les expériences, on observe une croissance exponentielle de la résistance avec l'allongement de la molécule ou du nombre de carbone par chaîne alcane. A première vue, l'augmentation de la résistance avec l'augmentation du nombre de carbone par molécule semble être similaire pour chaque expérience quelque soit le dispositif expérimental utilisé. Les valeurs de constante de décroissance β_N obtenues sont données dans le tableau (Figure 23b). Ces valeurs vont de $0,51\text{\AA}^{-1}$ à $1,16\text{\AA}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $0,92\pm 0,19\text{\AA}^{-1}$, où l'incertitude représente l'écart-type. Pour la majorité des dispositifs expérimentaux, le même β_N est obtenu à l'écart-type près. Cependant, certaines de ces expériences mènent à des valeurs de β_N inférieures ou supérieures et hors de l'écart-type. La raison d'une telle disparité dans les valeurs de β_N obtenues pour la plupart des expériences n'est pas encore très bien comprise. Aucune corrélation claire entre les différentes valeurs de β_N obtenues pour une jonction moléculaire similaire et les différentes conditions expérimentales de ces expériences n'a été établie. Par exemple, on peut voir que deux expériences utilisant un STM contactant des alcanedithiols uniques entre sa pointe métallisée et le substrat d'or montrent deux valeurs de β_N différentes ($0,51\text{\AA}^{-1}$ et $1,09\text{\AA}^{-1}$)^{37,74}.

De ces études regroupées graphiquement dans la Figure 23a, il a été observé que malgré les différences de contact, de terminaisons moléculaires ou de dispositif expérimental utilisé pour l'étude, les résistances obtenues par molécule peuvent être regroupées en trois régimes de résistance. Ces trois régimes sont résumés graphiquement dans la Figure 24 où ils sont différenciés par des symboles différents.

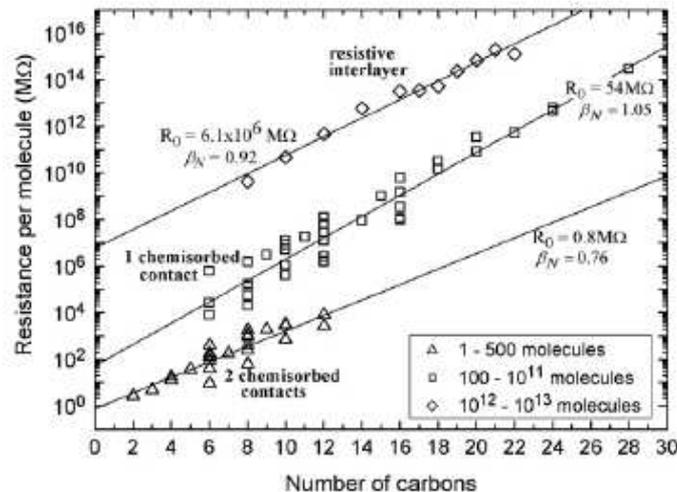


Figure 24 : Résistance par molécule de longueur croissante. La résistance peut être répertoriée en trois groupes : basse résistance (triangle), résistance moyenne (losange) et haute résistance (carré)⁴¹.

Les données illustrées par des triangles représentent les résistances basses issues des mesures de molécules uniques. Les résistances moyennes (carrés) représentent toutes les mesures effectuées sur des SAMs. Les résistances élevées (losanges) contiennent les expériences où une couche isolante supplémentaire a été ajoutée dans la jonction moléculaire.

L'origine de ces trois régimes est liée à la nature des contacts de la jonction moléculaire étudiée. Ceci a été clairement démontré par les données d'Engelkes et al, qui réalisèrent des mesures CP-AFM sur des monocouches d'alcanethiols et d'alcanedithiols avec une pointe AFM recouverte d'or⁵⁷. Les mesures sur les monocouches d'alcanedithiols, où les deux extrémités des molécules sont chimiquement liées aux électrodes par la liaison Au-S, résultent en une résistance de contact plus faible comparée à celle mesurée sur les monocouches d'alcanethiols. Les mesures avec le même dispositif expérimental sur des molécules liées chimiquement par une ou deux extrémités au métal mènent ainsi à une différence significative en résistance. Selon les résultats reportés par Engelkes et al., les alcanedithiols appartiennent au groupe des faibles résistances et les alcanethiols à celui des résistances moyennes⁵⁷. En fait, toutes les données obtenues sur les faibles résistances correspondent à des mesures où les molécules sont chimisorbées sur les contacts par leurs deux groupes terminaux.

Les résistances moyennes sont obtenues pour des jonctions moléculaires chimisorbées sur un contact et physisorbées sur l'autre contact et les résistances élevées peuvent être expliquées par la présence d'une seconde couche isolante ou très résistive dans la jonction.

3.2 Molécules Π -conjuguées

Bien que beaucoup plus rares que celles sur les alcanes dues à la diversité des molécules pouvant être obtenues, il existe cependant des études comparant les molécules Π -conjuguées entre elles et les molécules Π -conjuguées avec les alcanes⁷⁵. Une molécule Π -conjuguée est une molécule connaissant une délocalisation totale de ses électrons Π sur toute sa longueur. Les résultats sur ces molécules seront d'abord comparés avec ceux sur les alcanes avant de comparer les effets des techniques expérimentales utilisées, des conformations ou des connexions au métal pour ces molécules.

Selon la combinaison du modèle simple de calcul de Hückel et de la théorie de la physique de l'état solide, des différences notables existent entre les molécules conjuguées et les molécules saturées pour le transport du courant. La différence entre les valeurs du gap HOMO-LUMO des molécules Π -conjuguées ($\sim 3\text{eV}$) et saturées ($\sim 8\text{eV}$) peut expliquer l'efficacité plus élevée dans le transport de charge pour les premières. Dans le cadre d'un modèle de croissance exponentielle de la résistance avec la longueur de la molécule, la constante β expérimentale et théorique est de $0,2\text{\AA}^{-1}$ à $0,6\text{\AA}^{-1}$ pour des charges passant au travers de molécules Π -conjuguées et de $0,92 \pm 0,19\text{\AA}^{-1}$, comme vu précédemment pour les alcanes. Ceci illustre l'efficacité de transport plus importante pour les systèmes Π -conjugués. Le petit gap HOMO-LUMO des molécules conjuguées serait à l'origine du remplacement du régime tunnel par le hopping comme mécanisme de transport de charge dominant⁷⁶.

On a vu, pour les molécules saturées que le courant diminue avec la longueur de la chaîne carbonée. Si on compare un alcane et une molécule Π -conjuguée (Figure 25) de longueur à peu près identique (l'alcane est un peu plus court), on observe des courants beaucoup plus importants pour le second type de système à voltage identique (cercle rouge).

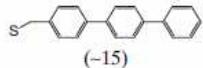
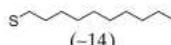
Junction	Current/molecule [pA] at 0.5 V	Current/molecule [pA] at 0.2 V	HOMO-LUMO gap	Contact area (Number of molecules)	Molecule structure (Estimated length [Å])	Method of measurement (Compressive force in CP-AFM [a])
Au-S-terphenyl/Au [f]	–	130 [g]	–5 eV	25 nm ² (–100)	 (–15)	CP-AFM (2 nN)
Au-S-C10/Au [b]	5.0 [c]	2.0 [d]	–7 eV [e]	25 nm ² (–100)	 (–14)	CP-AFM (2 nN)

Figure 25 : Comparaison des valeurs de courants à tension fixe (0,2V) mesurées avec le même dispositif expérimental pour un alcane et une molécule Π -conjuguée monothiolée de longueur comparable⁷⁵

En effet, on peut voir que le système conjugué, pour une tension de 0,2V, a un courant de 130pA alors que l'alcane constitué uniquement de liaisons σ , lui, fait passer 2pA³⁸.

Il en va de même pour les molécules dithiolées. Kushmerick et al⁷⁷ ont mesuré des courants au travers de molécules conjuguées et ont trouvé un ordre à un ordre et demie de grandeur plus important que pour les alcanes pour une molécule de taille comparable (Figure 26 cercle rouge).

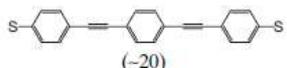
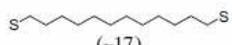
Junction	Current/molecule [pA] at 0.5 V	Current/molecule [pA] at 0.2 V	HOMO-LUMO gap	Contact area (Number of molecules)	Molecule structure (Estimated length [Å])	Method of measurement (Compressive force in CP-AFM [a])
Au-S-OPE-S-Au [j]	500 [g]	200 [g]	3.5 eV [37]	250 nm ² (–1000) [i]	 (–20)	Crossed wires
Au-S-C12-S-Au [g]	40	10 [d]	7 eV [37]	250 nm ² (–1000) [m]	 (–17)	Crossed wires

Figure 26 : Comparaison des valeurs de courants à tension fixe (0,2V et 0,5V) mesurées avec le même dispositif expérimental pour un alcane et une molécule Π -conjuguée dithiolée de longueur comparable⁷⁵

On peut observer qu'à 0,2V, le courant passant au travers de l'oligo(phenylène éthylène)dithiol (OPE) est 20 fois supérieur à celui passant au travers du dodécanedithiol et qu'à 0,5V, il reste 12,5 fois supérieur.

Les données ci-dessus ont été comparées avec les mêmes techniques expérimentales. Ceci est très important car la résistance de contact pour chaque mesure peut être différente, due notamment aux différences entre les électrodes.

En comparant maintenant les molécules conjuguées entre elles, suivant la technique utilisée, on peut s'apercevoir que les données obtenues par les techniques de MCBJ pour une molécule unique montrent des courants qui sont un ordre de grandeur supérieur à ceux des molécules issues d'une monocouche (Figure 27).

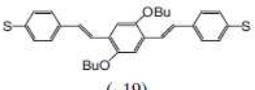
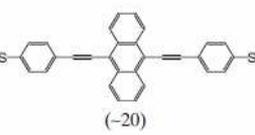
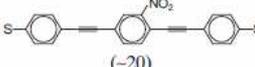
Junction	Current/molecule [pA] at 0.5 V	Current/molecule [pA] at 0.2 V	HOMO-LUMO gap	Contact area (Number of molecules)	Molecule structure (Estimated length [Å])	Method of measurement (Compressive force in CP-AFM [a])
Au-S-OPV-S-Au [h]	1000 [g]	500 [g]	3.1 eV [37]	250 nm ² (-1000) [i]	 (-19)	Crossed wires
Au-S-molecule-S-Au [70]	14 × 10 ⁴	4 × 10 ⁴	3.3 eV [71,72]	Single, isolated molecule	 (-20)	Mechanical break junction
Au-S-molecule-S-Au	3 × 10 ⁴	2500	3.3 eV [72]	Single, isolated molecule	 (-20)	Electro-migrated junction [73]

Figure 27 : Comparaison des valeurs de courants à tension fixe (0,2V et 0,5V) pour des molécules π -conjuguées dithiolées de longueur comparable mesurées avec deux dispositifs expérimentaux différents (cercle rouge) et comparable (cercle vert)⁷⁵

On peut observer un courant 140 fois inférieur pour la molécule mesurée par fils croisés par rapport à celle mesurée par MCBJ (cercle rouge). En revanche, les deux molécules mesurées par deux techniques de mesures de molécule unique montrent un accord approximatif (cercle vert)^{76,78}.

La conformation des molécules peut jouer sur le transport du courant. Chen et al⁷⁹ ont observé une décroissance de deux ordres de grandeur dans la conductance à ~25K pour le 1,2-diphényléthylène (Figure 28) dépendant de l'arrangement relatif des deux cycles composant la molécule.

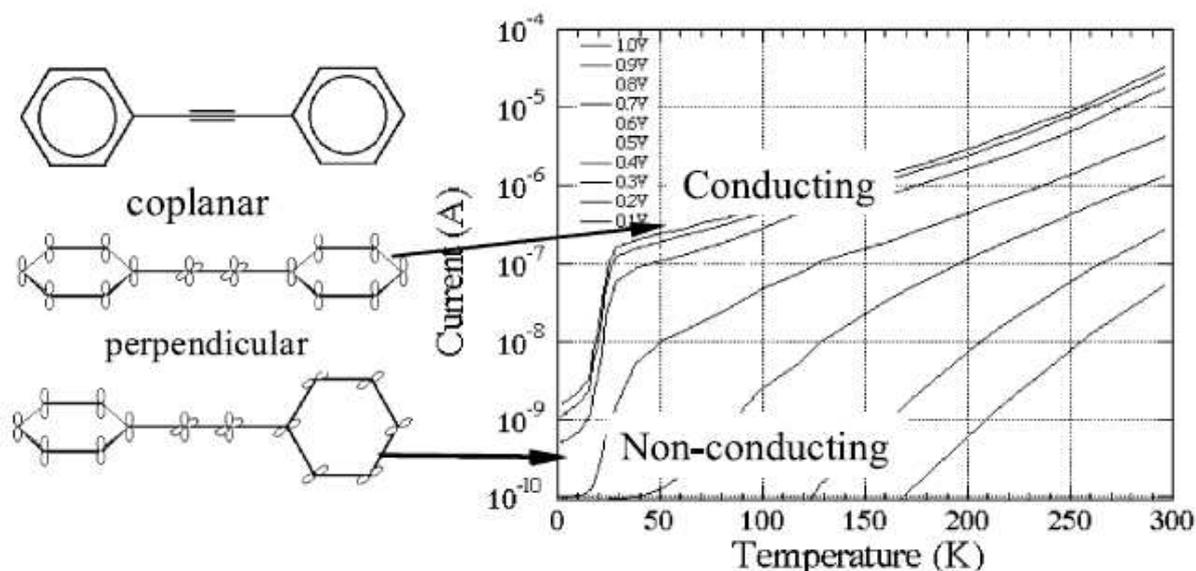


Figure 28 : Caractéristique I-T (intensité-température) du 1,2-diphényléthylène dans les deux conformations possibles : coplanaire et perpendiculaire. Les tensions appliquées varient de 0,1V à 1V⁷⁹

A basse température (~10K), les cycles aromatiques de cette molécule montrent une très faible tendance à tourner. Les cycles en position perpendiculaire sont plus stables qu'en position coplanaire, faisant décroître l'efficacité du transport de charge au travers de cette molécule. A 30K, les cycles peuvent tourner librement, permettant de créer une géométrie plane de la molécule, et ainsi d'augmenter l'efficacité du transport de charge⁷⁹. Kushmerick et al⁷⁷, ont observé un ordre de grandeur de différence dans le transport de charge entre l'oligo(phenylène vinylène)dithiol (OPV) et l'oligo(phenylène éthylène)dithiol (OPE) (Figure 29).

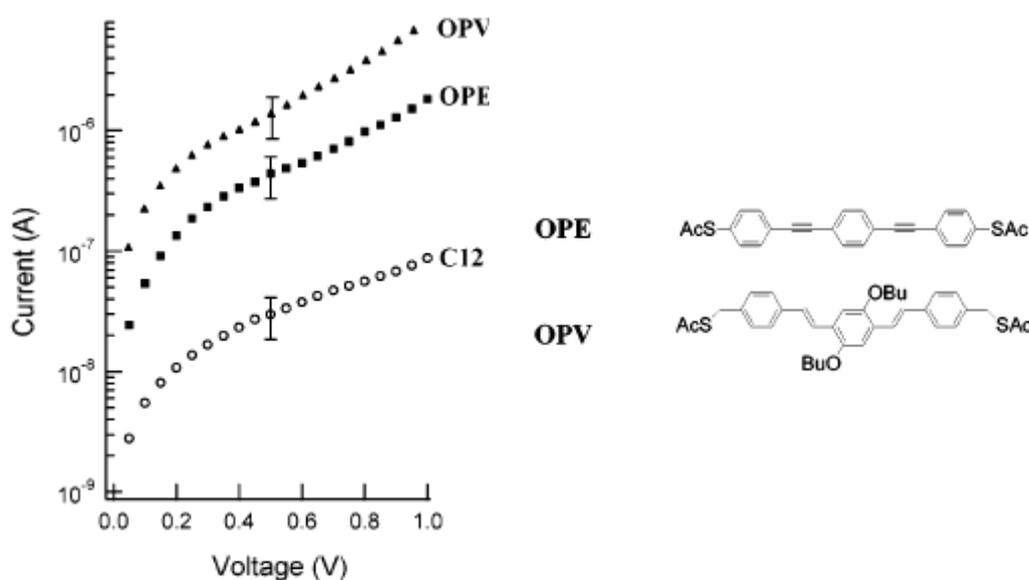


Figure 29 : Représentation logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée pour des molécules d'OPV, OPE (et accessoirement Dodecanedithiol C12)⁷⁷

Ces deux oligomères sont totalement conjugués et ont approximativement la même longueur. Cependant, dans l'OPE, les cycles phényles, tournent librement à température ambiante, alors que les deux groupements butyles de l'OPV empêchent cette configuration dans la molécule. La configuration perpendiculaire réduit la conductance alors que la coplanarité lui est favorable.

Enfin, si le contact entre la molécule et l'électrode métallique semblait d'une importance primordiale pour les molécules saturées, il l'est beaucoup moins pour les molécules conjuguées où seulement un ordre de grandeur de différence a été trouvé pour des molécules d'OPE mono et dithiolate⁸⁰ comparé aux alcanes où deux à trois ordres de grandeur de différence peuvent être observés⁷⁵.

Dans cette première partie, l'électronique moléculaire a été introduite. Une recherche historique a montré que les premiers travaux mentionnant l'électronique moléculaire datent du début des années 1970. Les systèmes organiques et moléculaires présentent un bon nombre d'avantages pour être utilisés dans des dispositifs électroniques. Le développement des techniques expérimentales a permis la caractérisation électrique de ces systèmes. Un nombre important de ces techniques a été présenté. Cependant, nous verrons par la suite que nous avons développé une autre technique pour la fabrication de la jonction moléculaire. Les molécules archétypes de l'électronique moléculaire sont des systèmes ne présentant que des liaisons carbone-carbone simples (liaison σ) et des molécules où il y a une délocalisation totale des électrons Π sur toute la molécule (molécule Π -conjuguée). Les résultats ont montré que les molécules Π -conjuguées pouvaient être 10 à 100 fois plus conductrices que des alcanes de longueur comparable.

Deuxième partie : Electronique de spin moléculaire

Dans cette deuxième partie, nous discuterons de l'intérêt de combiner les domaines de l'électronique moléculaire et de l'électronique de spin. Ce domaine émergent d'électronique de spin moléculaire est à l'heure actuelle essentiellement théorique et conceptuel. Pouvoir apporter une approche expérimentale à ce domaine a été une des motivations essentielles de cette thèse. Nous verrons les différents cas qui ont été étudiés mettant en jeu molécules et/ou électrodes magnétiques.

1 Pourquoi unir molécule et spin ?

Le principal avantage à utiliser des molécules plutôt que des matériaux inorganiques pour des études d'électronique de spin vient des propriétés intrinsèques des molécules, comme un faible couplage spin-orbite et interaction hyperfine. Le couplage spin-orbite est un effet relativiste qui couple le spin de l'électron \vec{S} avec son moment angulaire \vec{L} . L'hamiltonien de ce couplage peut s'écrire $H_{SO} = v_{SO} \vec{S} \times \vec{L}$ où $v_{SO}(\vec{r})$ est un terme contenant un gradient de potentiels électrostatiques, proportionnel en puissance 4 au numéro atomique (Z). On peut donc en conclure que plus le système considéré est composé d'atomes avec un Z élevé, plus ce couplage spin-orbite sera important. Notons aussi que l'effet spin-orbite est responsable de la précession de spin et de la perte de cohérence de spin. Pour les dispositifs d'électronique de spin, le couplage spin-orbite permet l'existence des collisions renversant l'orientation du spin des porteurs de charge, limitant ainsi le temps durant lequel la mémoire de spin est conservée, ou limitant la longueur parcourue par les porteurs sans perdre leur information d'orientation de spin. Dans les matériaux organiques, l'interaction spin-orbite est plutôt faible. Ceci est principalement dû au faible numéro atomique du carbone⁸¹. Dans le tableau suivant (Figure 30) sont comparés les splitting (séparations) du spin-orbite Δ_{SO} des bandes de valence de plusieurs semiconducteurs⁸² ainsi que du carbone diamant⁸³.

Δ_{SO} (meV)	
Si	44
Ge	290
GaAs	340
AlAs	280
InAs	380
GaP	80
InP	111
GaSb	750
AlSb	670
InSb	980
C	13

Figure 30 : Splitting du spin-orbite des bandes de valence pour plusieurs semiconducteurs⁸¹

On peut remarquer grâce à la Figure 30 que le spin-split des matériaux semiconducteurs III-V ou IV est approximativement un ordre de grandeur de plus que celui du carbone. Ceci implique une durée de vie de spin plus importante pour le carbone⁸⁴.

L'autre interaction importante mentionnée précédemment, qui mène généralement à la décohérence de spin, est l'interaction hyperfine entre les spins de l'électron et du noyau. Cette interaction a la forme suivante $H_{Hyp} = A_{Hyp} \vec{s} \times \vec{S}_N$ ou \vec{s} et \vec{S}_N sont respectivement les spins de l'électron et du noyau et A_{Hyp} , la force de couplage hyperfin. Similairement au couplage spin-orbite, l'interaction hyperfine peut aboutir à la perte de cohérence de spin⁸⁵, puisque le basculement aléatoire de spin du noyau peut causer celui de l'électron. Dans les matériaux organiques, l'interaction hyperfine est souvent faible. La principale raison est que la plupart des molécules utilisées pour le transport de spin sont des molécules Π -conjuguées où le transport se fait majoritairement au travers des états moléculaires localisés des atomes de carbone. Le carbone, dans sa forme isotopique la plus importante, ^{12}C , a un spin nucléaire $S_N=0$, et ainsi n'est pas actif hyperfinement. Les estimations du temps de vie de spin de matériaux organiques par des mesures de transports sont encore peu courantes. De plus, elles sont, dans la plupart des cas, extraites des mesures de vanes de spin par un ajustement de la formule de Jullière⁸⁶. Cette procédure ne distingue pas la source du spin-flip, qui ne se situe probablement pas à l'intérieur des molécules, mais à l'interface avec les électrodes magnétiques. Cependant les valeurs de diffusion de spin, c'est-à-dire la longueur parcourue par les porteurs sans perdre leur information d'orientation de spin, reportées dans la littérature sont plutôt encourageantes pour les nanotubes de carbones (130 nm)⁸⁷ ou les polymères (200 nm)⁸⁸.

2 Vanne de spin

Une vanne de spin est un concept bien connu de nos jours. Elle se retrouve dans des dispositifs de magnétorésistance géante utilisés notamment dans les disques durs. Ces dispositifs sont constitués de deux couches métalliques ferromagnétiques séparées par une couche métallique non magnétique (environ 3 nm). Si le champ coercitif des deux électrodes ferromagnétiques est différent, il est possible de commuter leur aimantation indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle (P) ou antiparallèle (AP) (Figure 31)⁸⁹.

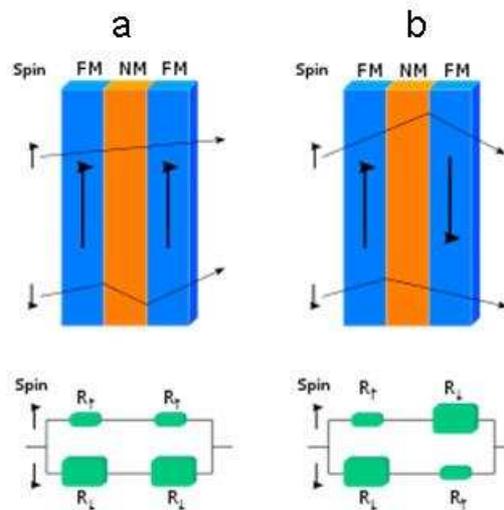


Figure 31 : Dispositif de magnétorésistance géante utilisant une vanne de spin. a) configuration parallèle, b) configuration antiparallèle⁸⁹.

Selon les configurations illustrées Figure 31, la résistance du système dépendra de l'alignement des aimantations des couches ferromagnétiques ($R_{AP} \neq R_P$) et le courant dépendant en spin aura plus de facilité à être transmis dans la configuration parallèle. Ce système est appelé vanne de spin, car il permet de contrôler le spin des électrons qui transitent.

En électronique de spin moléculaire, une vanne de spin consiste à utiliser un espaceur organique non magnétique entre les deux électrodes ferromagnétiques. Rocha et al⁹⁰ ont étudié deux types de vannes de spin moléculaires en utilisant un alcane dithiolé (octanedithiol) et une molécule conjuguée (1,4-tricènedithiol) entre deux contacts de nickel. Ces deux molécules sont schématisées Figure 32

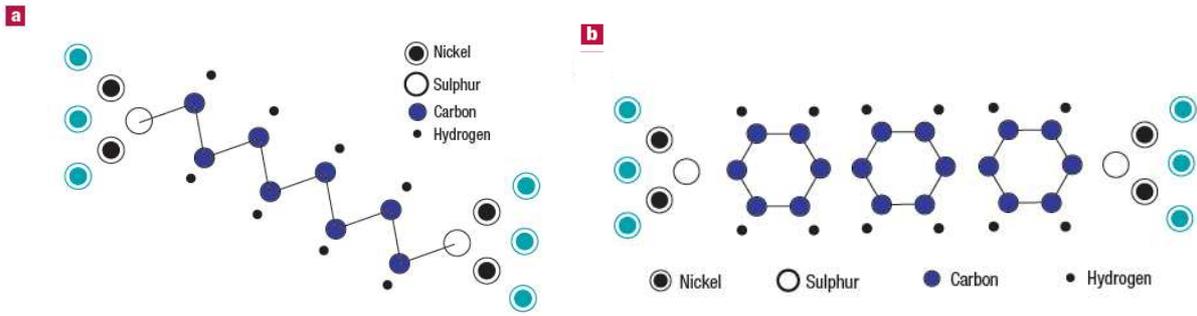


Figure 32 : Structure schématique : (a) De l'octanedithiol entre deux surfaces de nickel et (b) du tricenedithiol entre deux surfaces de nickel⁹⁰

La vanne de spin est donc modélisée en coinçant la molécule entre deux contacts de nickel semi-infinis, dont les vecteurs d'aimantation sont parallèles (P) ou antiparallèles (AP) l'un par rapport à l'autre. Les deux contacts magnétiques sont également utilisés comme sonde de courant et de tension. Le contact de nickel considéré est une surface de Ni(001) terminée par une pyramide d'atomes de nickel.

Les caractéristiques I-V de la vanne de spin sont calculées par le code SMEAGOL (spin and molecular electronics in an atomically generated orbital landscape) qui est une combinaison du NEGF (Non-Equilibrium Green's Function) avec le code utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) SIESTA (Spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms). Ce code SMEAGOL est particulièrement dédié pour le transport polarisé en spin. La Figure 33 représente les courbes I-V dans les configurations parallèles et antiparallèles pour les deux molécules.

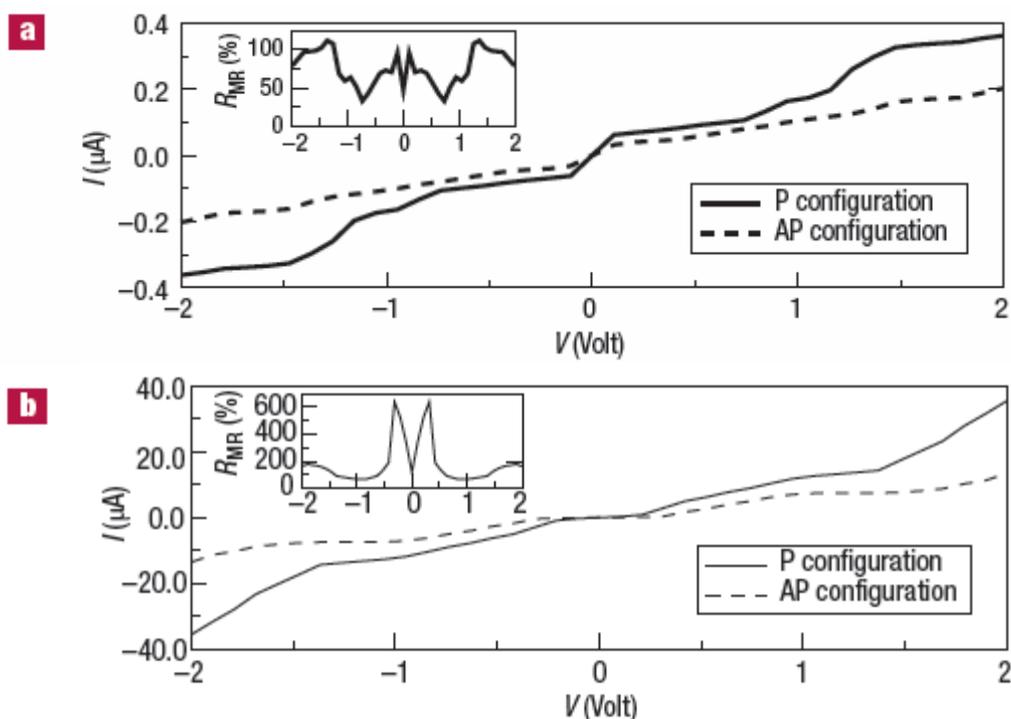


Figure 33 : Caractéristique I-V théorique pour les deux configurations parallèles et antiparallèles pour (a) l'octanedithiol et (b) le tricènedithiol⁹⁰

Dans l'encart de ces courbes est montré le ratio de magnétorésistance R_{MR} dépendant de la tension. Ce ratio est défini comme :

$$R_{MR} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} \quad (3)$$

Où I_P et I_{AP} sont les courants respectifs des états parallèle et antiparallèle.

De ces courbes, il est clair que les deux molécules peuvent former des vannes de spin avec une large magnétorésistance, atteignant 600% dans le cas du 1,4-tricènedithiol. Ce résultat est remarquable en lui-même car il démontre la viabilité d'une approche moléculaire pour des dispositifs d'électronique de spin directement inspirés des systèmes inorganiques.

Comme vu précédemment dans la conduction des alcanes, le coefficient de transmission a été calculé pour des alcanes avec 4, 6, 8 et 10 atomes de carbone révélant une constante de décroissance $\beta \approx 0,88 \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur favorise un modèle de transport en régime tunnel⁹⁰. La magnétorésistance tunnel résultante est dépendante du potentiel appliqué et varie de 40% à 100%. Il faut cependant noter que ces valeurs sont plus importantes que celles que l'on pourrait trouver expérimentalement. En effet, elles ne prennent pas en compte le basculement de spin, l'interaction électrons-phonons, le désalignement des aimantations des contacts qui peuvent réduire R_{MR} de manière non négligeable. Des variations du ratio magnétorésistif sont

également à envisager lorsque l'on considère différentes orientations cristallines des contacts car cela change les propriétés de liaison entre les contacts et la molécule.

Les vannes de spin avec le 1,4-tricènedithiol sont différentes. Le transport se fait par les états délocalisés sur toute la longueur de la molécule. La résistance de ce genre de dispositif est de l'ordre de $10\text{k}\Omega$. Le large ratio magnétorésistif est le résultat d'une suppression de courant dans la configuration antiparallèle dû au couplage spin-sélectif des molécules avec les électrodes. Cet effet peut être modulé par la modification des groupements terminaux de la molécule⁹⁰. Il faut cependant souligner le caractère idéalisé de ces résultats car, par exemple, une résistance de $10\text{k}\Omega$ n'a jamais été observée expérimentalement pour des systèmes Π -conjugués.

3 Aimants moléculaires uniques (AMU)

Une autre possibilité pour la réalisation de dispositifs d'électronique de spin est d'utiliser la molécule comme électrode magnétique dans le circuit. Ceci est réalisable grâce à l'utilisation d'aimants moléculaires uniques (AMU). Les AMU sont des molécules qui montrent une lente relaxation de leur aimantation d'origine purement moléculaire. Ils peuvent être aimantés par un champ magnétique et cette aimantation restera même après l'arrêt du champ magnétique. Les AMU possèdent les caractéristiques chimiques pour surpasser les problèmes associés aux jonctions moléculaires. Ils consistent en un cœur métallique recouvert d'une enveloppe composée de ligands organiques pouvant être façonnés de manière à s'accrocher sur une surface ou à l'intérieur d'une jonction⁹¹.

Pour consolider les interactions magnétiques entre les ions du cœur de la molécule, les AMU possèdent des liaisons délocalisées qui peuvent améliorer les propriétés de conduction. La connexion à différents types d'électrodes est rendue possible par la substitution sélective des ligands^{92,93,97}. Il est également possible d'échanger l'ion magnétique et ainsi de changer les propriétés magnétiques sans modifier la structure de la molécule ou sa connexion au métal. D'un point de vue physique, les AMU combinent les propriétés classiques de l'échelle macroscopique avec les propriétés quantiques d'entités nanométriques.

L'utilisation d'AMU peut se faire dans des différents dispositifs pour l'électronique de spin moléculaire comme les transistors de spin moléculaire ou les vannes de spin.

3.1 Transistor de spin moléculaire

On considère que l'AMU se trouve connecté entre deux électrodes non-magnétiques. Une possibilité est d'utiliser la pointe d'un STM comme première électrode et un substrat conducteur comme seconde électrode (Figure 34).

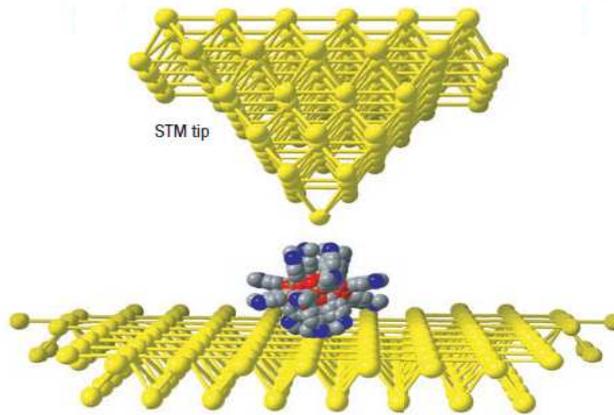


Figure 34 : Représentation schématique de l'utilisation d'une pointe STM pour la mesure d'un AMU⁹¹

Le STM a déjà fait ses preuves en matière d'étude de quelques atomes sur une surface révélant des effets Kondo⁹⁴ ainsi que des anisotropies magnétiques d'atome unique⁹⁵. L'étape suivante est maintenant de passer de l'atome à la molécule afin d'observer les propriétés de ces objets. Bien que des AMU isolés sur un substrat d'or aient été obtenus^{96,97}, les études par STM demandent des conditions d'études relativement drastiques (basse température, champ magnétique élevé).

Une autre possibilité expérimentale est l'utilisation d'un dispositif à jonctions brisées. Ce dispositif possède, en plus des électrodes de source et de drain, une électrode de grille (Figure 35).

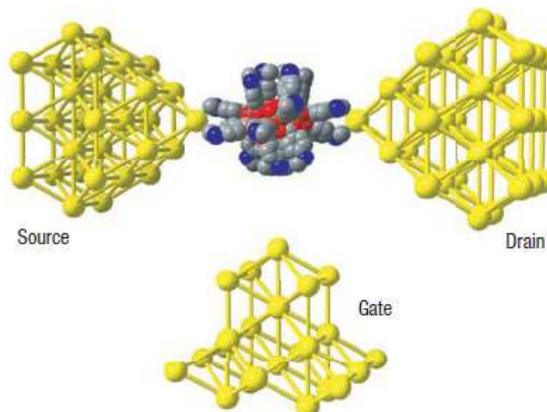


Figure 35 : Représentation schématique d'un transistor moléculaire à base d'AMU avec la présence d'une grille dont la tension peut moduler le transport⁹¹

Ce dispositif à trois électrodes, est un transistor à un électron avec des électrodes non-magnétiques et une molécule isolée entre les électrodes. Le courant passe au travers de la molécule magnétique par l'intermédiaire des électrodes de source et de drain et les propriétés de transport électronique sont ajustées par la tension de grille V_g . Deux régimes peuvent être distingués, dépendant du couplage entre la molécule et l'électrode. Dans le cas du couplage faible, le régime est un blocage de Coulomb alors que l'effet Kondo dominera le couplage fort.

3.2 Vanne de spin moléculaire utilisant des AMU

Les vannes de spin utilisant des AMU peuvent se présenter sous deux formes principales différentes. La première utilise une électrode magnétique, un AMU et une autre électrode non magnétique (Figure 36a et b). La seconde est l'utilisation d'une molécule possédant deux centres magnétiques entre deux électrodes non-magnétiques (Figure 36c et d).

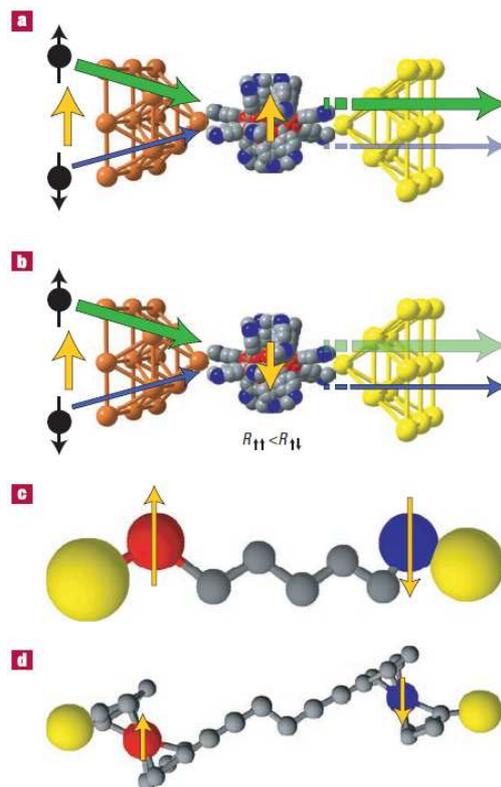


Figure 36 : Vannes de spin utilisant un AMU. Les flèches jaunes indiquent la direction de l'aimantation. (a) Configuration parallèle entre l'électrode source magnétique (orange) et la molécule aimantée avec une électrode drain diamagnétique (jaune). (b) Configuration antiparallèle entre l'électrode source magnétique (orange) et la molécule aimantée avec une électrode drain diamagnétique (jaune). (c) Schéma théorique d'une vanne de spin avec deux électrodes métalliques non-magnétiques. (d) AMU proposé $[(C_5H_5)Co(C_5H_4-CCCH_2CH_2CC-C_5H_4)Fe(C_5H_5)]$ entre des électrodes d'or⁹¹

Dans la configuration parallèle, les porteurs de charges majoritaires spin-up (flèche verte) ne sont pas affectés par l'aimantation moléculaire alors que les porteurs de charges minoritaires spin-down (flèche bleu) sont partiellement réfléchis. Dans la configuration antiparallèle, les électrons majoritaires de spin-up ne sont que partiellement transmis par la molécule polarisée alors que les électrons de spin-down ne sont pas affectés. En supposant que les spin-up contribuent au passage du courant dans le contact magnétique, la configuration antiparallèle présente donc une résistance plus importante que la configuration parallèle.

La théorie indique que, lors de l'utilisation de AMU, la présence simultanée, à haut potentiel, de forts courants et de relaxations lentes conduit à des régimes physiques intéressants^{98,99}. Seuls les spins parallèles à l'aimantation moléculaire peuvent passer au travers de l'AMU et le courant montrera, pour un temps équivalent au temps de relaxation, une polarisation de spin très élevée. Pour des courants élevés, ce processus peut mener à un drain sélectif de spins avec l'orientation de l'électrode de source, et ainsi transférer une quantité importante de moment magnétique d'une électrode à l'autre. Ce phénomène, dû à un AMU unique, a été qualifié d'amplification géante de spin⁹⁸ et offre une voie pratique pour la lecture des états magnétiques de la molécule.

Ces concepts restent toutefois spéculatifs et il n'existe à ce jour aucun dispositif expérimental montrant clairement un effet d'électronique de spin moléculaire, comme vu dans les exemples mentionnés ici. Cette absence de dispositifs est principalement due à la réactivité de surface des métaux de transition et à l'instabilité des AMU qui perdent facilement leurs propriétés lorsqu'ils sont mis sur une surface ou entre deux électrodes.

Nous avons donc vu dans cette partie que l'intérêt d'utiliser des molécules organiques pour l'électronique de spin venait des propriétés quantiques intrinsèques aux molécules. Les travaux de Rocha et al. ont porté en majorité sur la connexion de molécules archétypes de l'électronique moléculaire vues dans la partie précédente entre des électrodes ferromagnétiques. Bogani et al. se sont concentrés sur des systèmes comprenant une molécule magnétique connectée entre des électrodes diamagnétiques ou hybrides (l'une magnétique et l'autre diamagnétique). Des calculs théoriques ont montré des résultats magnétorésistifs intéressants avec un ratio pouvant atteindre 600%.

Troisième partie : Etude de molécules auto-assemblées sur une surface

Avant de pouvoir étudier une molécule, il est intéressant de déterminer son comportement sur une surface. En effet, il est important de pouvoir savoir si la molécule s'accroche à la surface, comment elle s'accroche et une fois adsorbée, quel est son comportement. Cette section s'intéresse donc à l'accroche des molécules archétypes vues dans la première partie. Les études d'adsorption se font par l'intermédiaire de SAMs que nous avons évoquées précédemment. Après avoir défini ce qu'est une SAM, nous présenterons les résultats d'accroche et de comportement de certaines molécules sur des surfaces d'or et de nickel. L'adsorption de molécules sur une surface peut amener à l'apparition d'un dipôle de surface. Nous ferons la présentation des différents types de dipôles de surface possible.

1 Monocouches autoassemblées (SAMs : Self-Assembled Monolayers)

1.1 Définition

Les SAMs sont des assemblages organiques formés par l'adsorption de constituants moléculaires en solution ou phase gazeuse sur une surface solide ou en rangée régulière sur des surfaces liquides (comme sur le mercure). L'adsorbat s'organise spontanément (et parfois épitaxialement) en structure cristalline ou semicristalline.

Les molécules ou ligands formant les SAMs possèdent un groupement fonctionnel présentant une affinité spécifique avec un substrat donné. Il existe un grand nombre de groupements fonctionnels se liant à un métal, oxyde métallique et semiconducteurs spécifiques. La classe de SAMs la plus étudiée est l'adsorption d'alcanethiols sur une surface d'or⁴⁵.

Les SAMs sont parfaitement adaptées aux nanosciences et technologies. En effet, elles sont simples à préparer et donc ne nécessitent pas l'utilisation d'équipement lourd comme de l'ultra haut vide ou du Langmuir-Blodgett pour leur préparation. Elles se forment sur les objets de toutes tailles et s'avèrent être des composants importants pour la stabilisation ou l'ajout de fonction lors de la fabrication de nanoobjets tels que des couches minces, des nanofils, des colloïdes et autres nanostructures. Elles peuvent coupler l'environnement extérieur aux propriétés électriques (caractéristique I-V, électrochimie) et optique (indice de

réfraction, plasmon de surface) d'une structure métallique. Enfin, elles lient les structures des niveaux moléculaires aux phénomènes macroscopiques interfaciaux comme la mouillabilité, l'adhésion ou encore la friction.

Il existe différents types de substrats sur lesquels les SAMs peuvent se former. Parmi ces substrats, on peut voir les substrats plans (Silicium recouvert d'un film métallique, feuille métallique), et les substrats hautement incurvés (colloïdes, nanoparticules). Les substrats plans sont généralement utilisés pour caractériser les relations structure-propriété des SAMs et ceci grâce à leur compatibilité avec un grand nombre de techniques d'analyse de surface et de caractérisation physique. Parmi ces techniques, on peut citer sans rentrer dans le détail le RAIRS (reflectance absorption infrared spectroscopy), la spectroscopie Raman, l'XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), l'HREELS (high-resolution electron energy loss spectroscopy), le NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy), la diffraction d'atomes d'hélium, la diffraction des rayons-X, l'ellipsométrie, la SPRS (surface plasmon resonance spectroscopy) ainsi que les microscopies tunnels et à force atomique⁴⁵.

1.2 Préparation

La plupart du temps, les SAMs se préparent par immersion du substrat dans une solution éthanolique des molécules à des concentrations comprises entre 1 et 10mM pour des durées de 12 à 18 heures à température ambiante¹⁰⁰. Une couverture dense de l'adsorbat peut être rapidement obtenue avec une solution à quelques millimolaires (de quelques millisecondes à quelques minutes), mais un long processus de réorganisation des molécules à la surface demande un délai de l'ordre de l'heure afin de maximiser la densité de molécules et minimiser les défauts dans la SAM. Il existe cependant un nombre de facteurs expérimentaux qui peuvent affecter la structure de la SAM et son taux de recouvrement : le solvant, la température, la concentration de l'adsorbat, le temps d'immersion, la pureté de l'adsorbat, la concentration en oxygène dans la solution, la propreté du substrat et la structure des molécules.

Pour la suite des études de surfaces, nous considérerons les études d'alcanethiols et de molécules conjuguées thiolées sur les surfaces d'or et de nickel.

2 Caractérisation de molécules thiolées sur les surfaces

L'accroche de thiols sur une surface d'or a été un de cas les plus étudiés dans le domaine. L'adsorption d'une molécule thiolée sur une surface mène à la formation d'un groupement thiolate c'est-à-dire à un soufre qui a abandonné son hydrogène pour se lier au métal. La formation du thiolate peut également avoir lieu à partir d'un disulfure (R-S-S-R'). La formation de ce thiolate requiert l'activation chimique de la liaison S-H ou S-S. L'énergie mise en jeu dans cette activation, énergie de liaison permettant l'ancrage de la molécule sur le substrat, a été étudiée pour la première fois en 1987 par Dubois et al¹⁰¹.

Le départ de l'atome d'hydrogène lors de la formation du thiolate n'a pas encore été déterminé sans ambiguïté^{102,103}. En solution, si l'hydrogène ne s'élimine pas sous forme de dihydrogène H₂, la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel peut conduire à l'oxydation de l'hydrogène et à la formation d'eau.

Dans la suite, nous considérerons les outils et indications expérimentaux prouvant l'adsorption des molécules sur une surface et estimant l'angle des molécules avec la surface. Comme les molécules archétypes de l'électronique moléculaire sont les molécules Π -conjuguées et les alcanes, nous limiterons les études d'adsorption à ces molécules.

2.1 Etude sur une surface d'or

2.1.1 Alcanes

L'adsorption du thiol sur l'or et la formation du thiolate sont montrées dans l'article de Bain et al¹⁰⁴ où ils comparent les adsorptions de thiols et de disulfures. La Figure 37 est un spectre XPS haute résolution de l'adsorption d'octanethiol et de dioctyl disulfide sur une surface d'or.

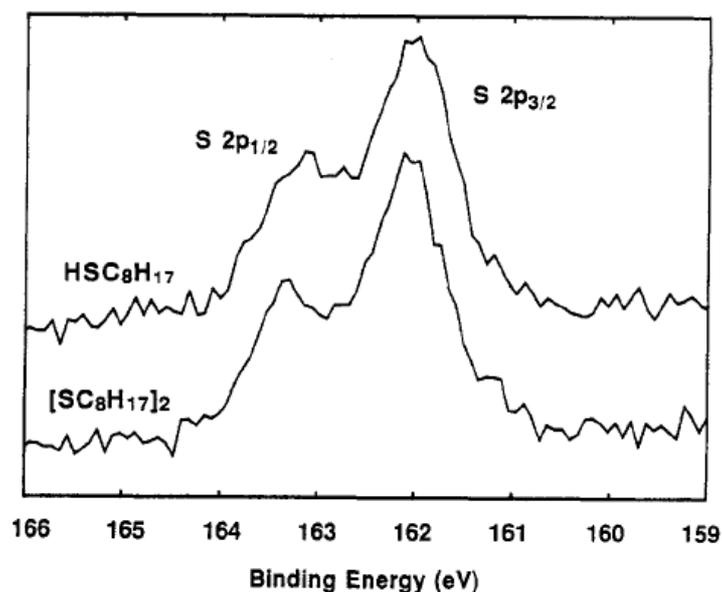


Figure 37 : Spectre de XPS haute résolution des photoélectrons du soufre S 2p pour une monocouche d'octanethiol (en haut) et du dioctyl disulfide (en bas)¹⁰⁴

La monocouche donne deux spectres indifférenciables, mais la valeur du pic de l'orbitale du soufre S2p_{3/2} est de 162,0eV. Cette valeur a été déterminée comme celle d'un groupement thiolate¹⁰¹. Pour comparaison, la valeur du pic du composé hexadecylthiolate d'or(I) est de 162,5eV.

Les différentes études ont aussi montré que les molécules, lors de leur adsorption, font un angle par rapport à la surface ainsi qu'un angle rotationnel comme illustré sur la Figure 38.

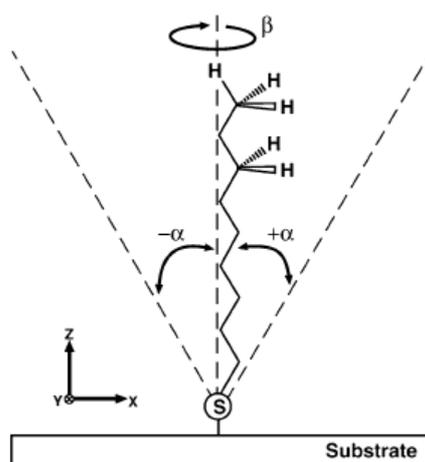


Figure 38 : Vue schématique d'une longue chaîne d'alcane adsorbée sur une surface. L'angle de tilt (α) est défini par rapport à la normale à la surface. L'angle de torsion (β) décrit la rotation de la liaison plane CCC relatif au plan normal à la surface et à la chaîne tiltée⁴⁵

L'angle de tilt de la chaîne alcane α est défini comme la pente de l'axe alcane avec la normale à la surface (direction z). L'angle β quant à lui correspond à la torsion de la chaîne. La

détermination de ces angles est faite par comparaison des modes d'étirement symétrique (d^+) et antisymétrique (d^-) de la liaison C-H du groupement CH_2 par infrarouge avec une simulation¹⁰⁵. Pour cette simulation, il a été considéré le cas le plus simple avec un modèle à une seule chaîne. Par utilisation des meilleurs critères d'ajustement basés sur les modes d^+ et d^- , la chaîne simple dont la structure est dérivée d'une monocouche de n -alcanethiolate sur l'or a une valeur moyenne pour α comprise entre 26 - 28° et pour β entre 52 - 55° .

Les simulations ainsi que les données expérimentales effectuées pour une monocouche d'octadecanethiolate sont données Figure 39. Les données calculées pour cette monocouche s'ajustent dans les gammes de α et β données précédemment (Dans ce cas, $\alpha = \pm 26^\circ$ et $\beta = 52^\circ$). Le changement de ces valeurs de $\pm 2^\circ$ dégrade sérieusement la qualité des ajustements pour les modes d^+ et d^- .

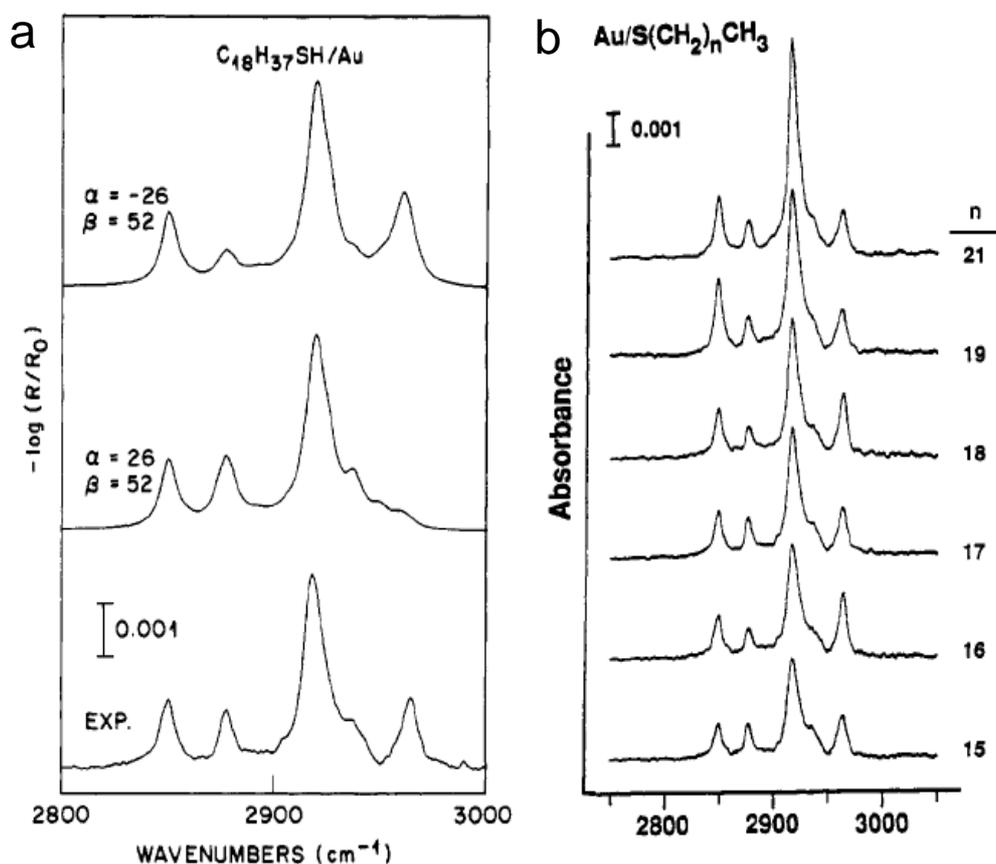


Figure 39 : (a) Spectres IR expérimentaux (en bas) et calculés pour l'octadecanethiol sur l'or. Les spectres calculés ayant un angle de torsion de 52° et des angles de tilt de 26° et -26° sont présentés. (b) Spectres IR pour des monocouches de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ sur l'or¹⁰⁵

En comparant la courbe expérimentale avec les courbes simulées (Figure 39a), on peut s'apercevoir que les molécules s'arrangent sur la surface avec un angle préférentiel de -26° . La longueur de la chaîne butyle n'a pas d'influence sur les angles α et β . En effet, en

comparant les spectres d'adsorption pour différentes longueurs de chaîne (Figure 39b), on s'aperçoit que l'on retrouve les mêmes pics caractéristiques que ceux observés pour l'octadecanethiolate. Ceci permet de conclure que les alcanethiols s'arrangent sur une surface d'or avec un angle $\alpha = \pm 26^\circ$ et $\beta = 52^\circ$ ¹⁰⁵.

2.1.2 Molécules conjuguées

Pour les molécules conjuguées, nous allons voir deux cas de figure. Le premier est l'étude de l'adsorption sur l'or de différentes molécules conjuguées issues de l'article de Frey et al¹⁰⁶. L'autre cas traitera de la formation, sur une surface d'or, d'une molécule conjuguée étape par étape et de sa caractérisation¹⁰⁷.

Les molécules étudiées par Frey et al¹⁰⁶ sont le thiophénol (TP), 1,1'-biphényl-4-thiol (BPT), 1,1';4',1''-terphényl-4-thiol (TPT) et l'anthracène-2-thiol (AnT) sur de l'Au (111) (Figure 40)

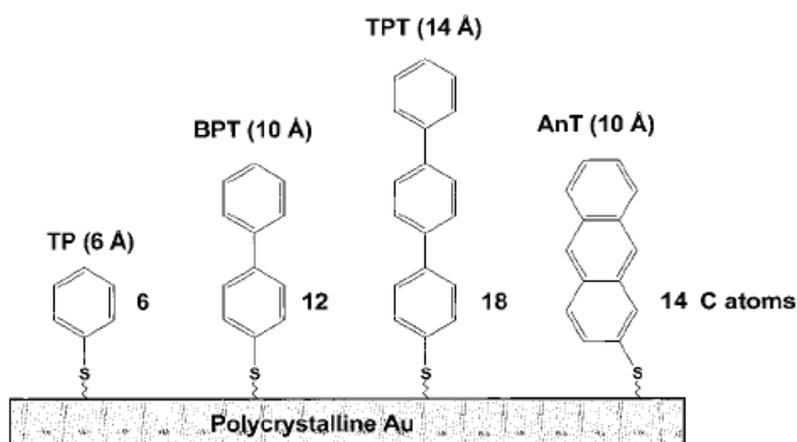


Figure 40 : Représentation schématique des molécules TP, BPT, TPT et AnT disposées artificiellement perpendiculairement au substrat. Le nombre de carbone ainsi que la taille des molécules sont indiqués¹⁰⁶

Les SAMs formées par ces molécules sont étudiées par XPS et par NEXAFS. L'XPS permet de déterminer comme précédemment la formation du thiolate et le NEXAFS permet de calculer l'angle fait par les molécules avec la surface. La Figure 41 correspond au spectre XPS du S 2p obtenu pour les quatre molécules.

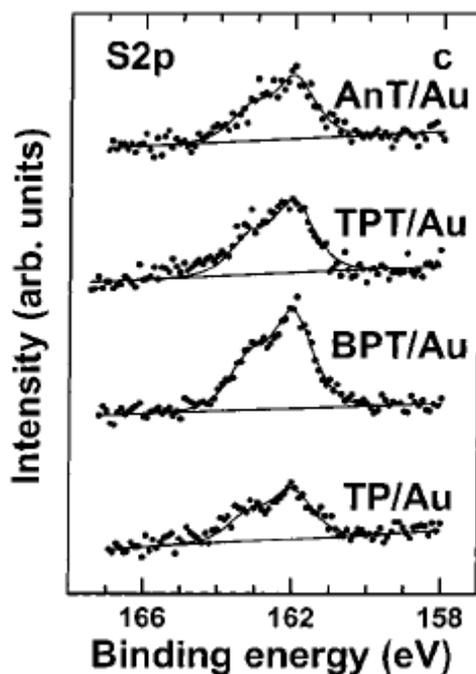


Figure 41 : Spectre XPS S 2p des quatre molécules adsorbées sur une surface d'or. Les pics sont déconvolués par fonction de Voigt¹⁰⁶

Le pic obtenu correspond en fait à deux pics qui sont déconvolués par la fonction de Voigt en deux pics correspondant au S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2}. Le pic S 2p_{3/2} se trouve à une valeur d'énergie de liaison de 162,0eV. Cette valeur est celle qui avait été déjà trouvée pour les alcanethiols prouvant qu'il y a bien eu formation de thiolates. L'adsorption par le groupement thiol s'est bien faite pour les quatre molécules.

Par NEXAFS, les molécules ont montré le même angle β de 32° pour le TP, le BPT et le TPT et de 26° pour le AnT comme trouvés dans les systèmes bulks respectifs^{108,109,110,111}. Les angles moyens obtenus sont 49°, 23°, 20° et 23° pour le TP, BTP, TPT et AnT respectivement. L'incertitude sur ces mesures est de $\pm 5^\circ$. Le résultat pour le BTP est, dans la barre d'erreur, proche de celui obtenu par diffraction X qui était de 19°.

Ces études ont concerné un certain type de molécules Π -conjuguées mais comme vu précédemment, il existe un nombre quasi infini de ces molécules. Chacune d'entre elles pouvant présenter des angles α et β différents. Stapelton et al¹¹² ont étudié des molécules présentant une alternance de trois cycles phényles et deux triples liaisons avec le cycle phényle central présentant une substitution différente (H, NH₂, NO₂). L'accroche et la formation du thiolate ont été montrées par XPS pour les trois molécules. En revanche, il a été montré que la substitution du second phényle (qui différencie les molécules) a une influence sur les angles α et β . Par IR, les molécules non substituées et substituées avec le groupement nitro (NO₂) ont montré respectivement des angles β de $31^\circ \pm 6^\circ$ et $51^\circ \pm 13^\circ$ et des angles α de

$33^\circ \pm 18^\circ$ et $39^\circ \pm 8^\circ$. Si la différence est flagrante pour l'angle β , elle l'est beaucoup moins pour α étant donné que les deux valeurs se retrouvent dans la même barre d'erreur avec un écart-type élevé pour la molécule non substituée.

Dans l'article de Choi et al¹⁰⁷, il est question de l'étude d'une seule molécule conjuguée, l'oligophénylèneimine (OPI) dont la longueur varie de 1,5nm à 7,3nm. L'oligomère est préparé en adsorbant le 4-aminothiophénol sur l'or puis en faisant réagir cette molécule par sa fonction amine avec un mono ou dialdéhyde. L'aldéhyde peut ensuite être mis à réagir avec une mono ou diamine. L'ensemble du protocole est résumé Figure 42a.

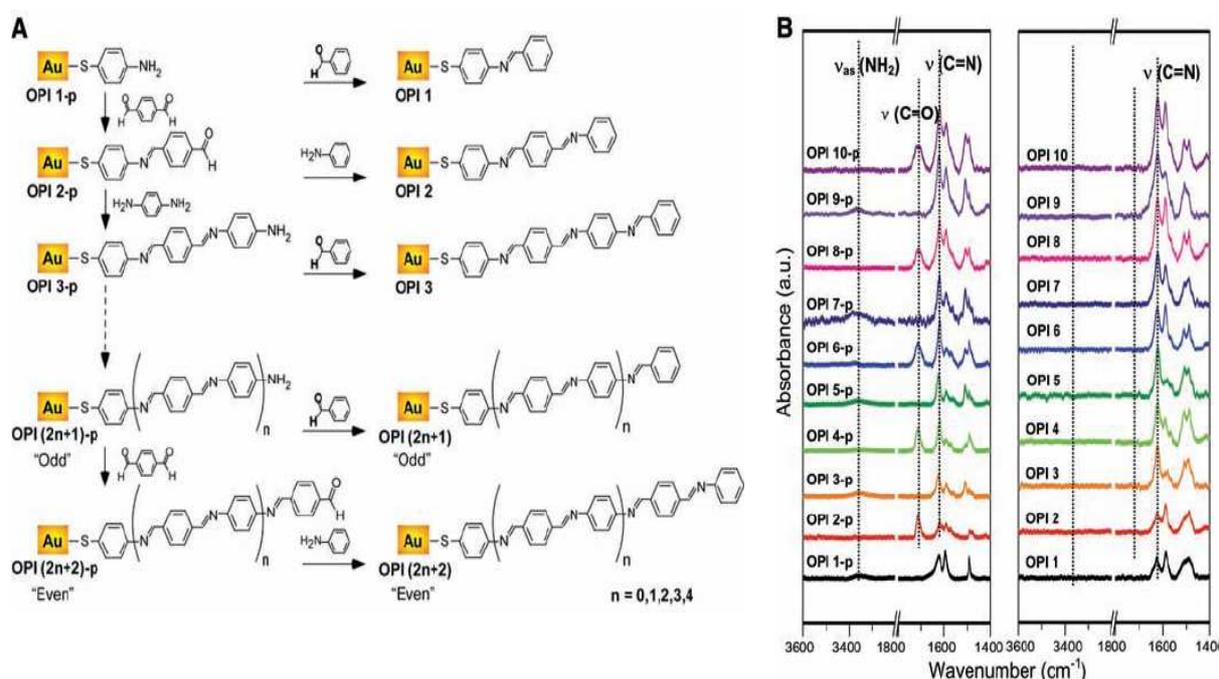


Figure 42 : (a) Structure moléculaire et chemin synthétique pour des monocouches de OPI et OPI-p sur l'or. (b) Spectre RAIRS de monocouches d'OPI-p (gauche) et OPI (droite). Les lignes verticales pointillées indiquent les modes d'étirement symétrique de l'amine (NH₂, 3350 cm⁻¹), du carbonyle (C=O, 1710 cm⁻¹) et de l'imine (C=N, 1620 cm⁻¹). Les pics pour NH₂ et C=O apparaissent, respectivement, pour les itérations impaires et paires de l'OPI - p¹⁰⁷

La Figure 42b correspond au spectre RAIRS effectués sur ces molécules. Le spectre de gauche se réfère aux molécules se terminant soit par une amine soit par un aldéhyde et le spectre de droite, aux molécules se terminant par un groupement phényle. On peut observer que le pic caractéristique de la double liaison C=N est présent pour chaque molécule, ce qui rend compte d'une part de la réaction entre l'amine et l'aldéhyde et d'autre part avec OPI 1, que la molécule s'est adsorbée par le thiol et non par l'amine. L'intensité croissante de ce pic avec l'augmentation de la longueur de la molécule indique que le nombre de groupements C=N est de plus en plus important et que l'oligomère se forme comme prévu. On peut également observer pour les OPI n-p, la présence alternée des pics caractéristiques des

groupements amine (NH₂) et aldéhyde (C=O) correspondant au groupement terminal de la molécule.

En ce qui concerne l'angle α que les molécules font avec la normale à la surface, il n'y a pas eu de détermination précise comme fait précédemment avec les alcanethiols. Cependant, on peut voir avec la Figure 43 qu'il existe une différence entre la longueur de la molécule estimée et l'épaisseur de film mesuré pour une monocouche. Cette différence suggère donc que les molécules font un angle avec la surface.

Monolayer	Estimated Molecular Length (nm)	Film Thickness (By Ellipsometry/XPS) (nm)
OPI 1	1.5	1.4 / 1.4
OPI 2	2.1	1.8 / 1.6
OPI 3	2.8	2.5 / 1.9
OPI 4	3.4	3.0 / 2.1
OPI 5	4.1	3.6 / 2.5
OPI 6	4.7	4.1 / 2.7
OPI 7	5.4	4.4 / 2.9
OPI 8	6.0	4.6 / 3.2
OPI 9	6.7	4.9 / 3.6
OPI 10	7.3	5.3 / 4.0

Figure 43 : Longueur estimée et valeurs de l'épaisseur d'une monocouche de différents OPI. L'épaisseur de la monocouche a été calculée par deux techniques, l'ellipsométrie et l'XPS¹⁰⁷

L'épaisseur du film a été déterminée par ellipsométrie et par XPS. Les résultats déterminés par XPS sont sous-estimés car l'intensité des photoélectrons des atomes d'azote n'a pas été considérée par le calcul de l'épaisseur du film. De ces valeurs, il en résulte que les molécules font un angle α compris entre 20° et 45° croissant avec la longueur de la molécule.

2.2 Étude sur le nickel

Les principaux travaux mentionnant l'utilisation d'alcanethiols sur le nickel sont ceux de Mekhalif et al^{113,114,115}. Dans ces travaux, ils ont étudié l'influence de la couche organique comme inhibiteur d'oxydation. En effet, le nickel peut être utilisé comme couche finale dans des contacts électriques pour différentes applications comme dans les batteries ou les connecteurs d'automobile etc. La croissance possible d'un oxyde natif isolant sur le nickel

due aux conditions environnementales limite l'utilisation du nickel comme couche finale¹¹³. Noël et al¹¹³ ont donc étudié l'influence de SAMs d'alcanethiols sur l'oxydation du nickel. Pour cela, ils ont étudié l'adsorption de ces molécules sur deux substrats de nickel différents, l'un juste poli et laissé à l'environnement ambiant (as polished Ni) et l'autre traité pour enlever tout oxyde avant la fonctionnalisation (reduced Ni). Le spectre XPS (Figure 44) montre les pics du S 2p pour les deux substrats.

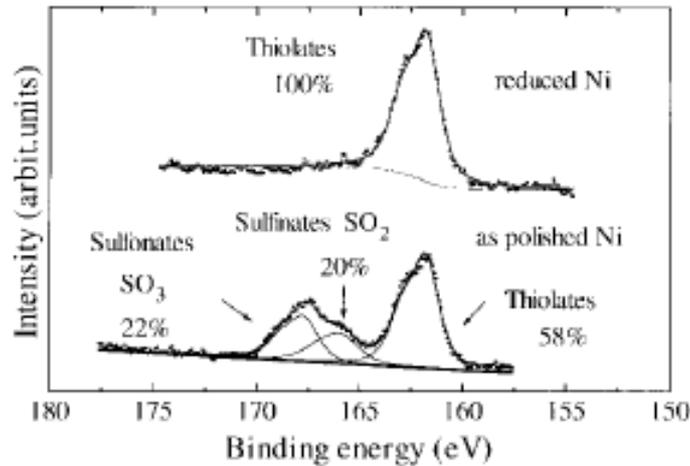


Figure 44 : Spectre XPS du S 2p du n-dodecanethiol adsorbée sur nickel poli (as polished Ni) et traité (reduced Ni)¹¹³

Sur les deux spectres, on peut voir les pics caractéristiques du thiolate, synonymes de l'adsorption du thiol sur la surface métallique. Cependant, on observe aussi pour le substrat qui n'a pas été traité, la formation de groupements sulfonates et sulfonates indiquant une réaction de surface entre le thiol et l'oxygène à la surface du nickel.

En ce qui concerne les molécules conjuguées, peu d'études ont été faites. L'adsorption du thiophénol et la formation du phénylthiolate sur une surface de nickel pour la désulfuration du thiophénol ont cependant été étudiées^{116,117}.

3 Dipôle de surface

Le transport électrique au travers de couches moléculaires dépend de façon critique du profil de potentiel électrique à l'interface, créant une barrière d'injection de charges et modifiant le couplage molécule-contact. Une contribution importante à cette interface peut être interprétée en termes de dipôle électrostatique. Cette section présente quelques caractéristiques et explications possibles de son origine¹¹⁸. Ce dipôle interfacial peut avoir plusieurs sources différentes, comme illustré Figure 45.

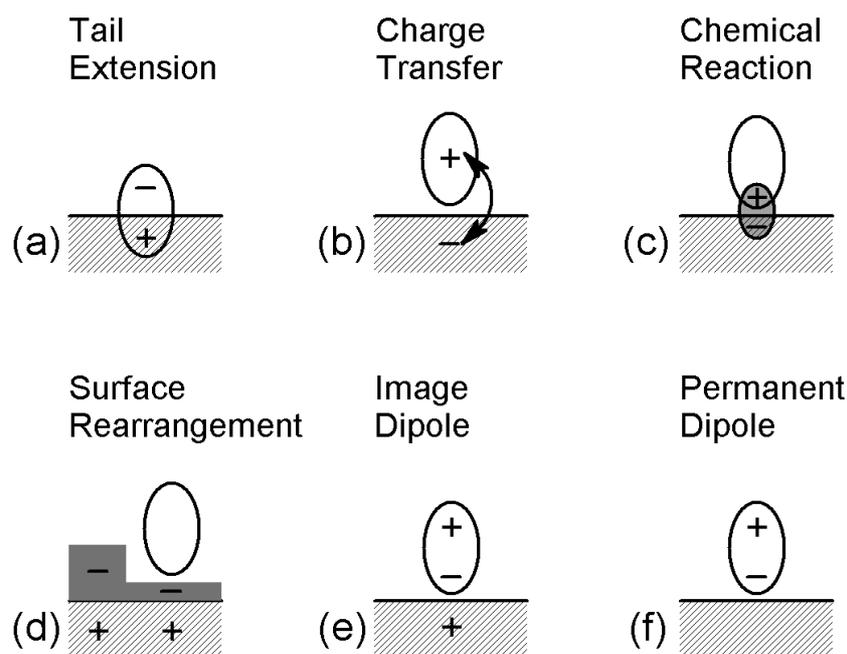


Figure 45 : Différentes origines d'un dipôle interfacial. (a) Extension du dipôle dans les niveaux de vide du métal. (b) Transfert de charges entre l'adsorbat et le substrat. (c) Réaction chimique entre l'adsorbat et le substrat. (d) Réarrangement de la couche dipolaire d'une surface métallique causé par l'adsorption d'une molécule non polaire. (e) Charge induite dans le métal par la présence du dipôle. (f) Dipôle interfacial causé par l'adsorption d'une molécule dipolaire.¹¹⁹

Dans le cas le plus simple, un dipôle de surface peut être formé dans les niveaux de vide d'une surface métallique par les orbitales électroniques situées au ou près du niveau de Fermi et s'étendant dans ces niveaux en laissant les charges positives (trous) derrière^{120,121}. Ceci forme naturellement une couche dipolaire sur la surface métallique (c'est-à-dire à l'interface entre le métal et le vide) (Figure 45a).

La Figure 45b correspond au transfert d'électrons entre le métal et la couche organique avec les charges positives et négatives séparées par l'interface. Ces effets sont attendus lors des combinaisons entre un fort accepteur et un métal à faible travail d'extraction et un fort donneur et un métal à fort travail d'extraction. On peut citer pour le premier cas l'interaction entre le TCNQ et l'or¹²² et pour le second cas, l'interaction entre le TTN (tetrathianaphthacene) et l'or¹²³. Ce mécanisme peut être également valable pour des interfaces organiques-organiques combinant de forts donneurs et accepteurs comme une combinaison TTN/TCNQ¹²².

Une autre source de couche dipolaire de surface est la réaction chimique. Celle-ci peut avoir lieu même s'il y a seulement adsorption de la molécule et non dissociation de l'adsorbat. L'adsorption moléculaire est commune pour des petites molécules adsorbées comme le monoxyde de carbone (CO) et le benzène^{124,125}. Les molécules se lient au substrat métallique par remplissage des états inoccupés du substrat ou par remplissage des états inoccupés de la

molécule par les électrons du substrat (Figure 45c). En principe, l'interaction chimique à l'interface est un autre type de transfert de charges.

Lors de l'adsorption de molécules, même non polaires, il peut y avoir un réarrangement des charges en surface. La surface chargée est perturbée à cause de l'adsorbat. Il en résulte une nouvelle configuration de couche dipolaire coexistant avec la couche moléculaire adsorbée (Figure 45d)¹²⁶.

Des molécules polaires adsorbées sur une surface métallique peuvent induire une image de leurs charges à l'intérieur du métal (Figure 45e)¹²⁷.

Des substrats non-conducteurs peuvent également avoir une couche dipolaire en surface par l'adsorption de molécules polaires (avec un dipôle permanent) ne créant pas d'image de charge. Le dipôle d'interface vient alors de l'adsorption de la première couche de molécules dipolaires (Figure 45f)^{128,129}.

Les six cas mentionnés précédemment n'ont pas forcément lieu séparément. Par exemple, le CO (dipôle permanent) adsorbé sur une surface métallique, induit une image de charge dans le métal ainsi qu'une liaison avec le substrat par réaction chimique^{124,125}. Pour le benzène, le réarrangement dipolaire de surface et la réaction chimique contribuent à l'élaboration de la couche dipolaire¹²⁴.

Le diagramme d'énergie sans et avec un dipôle interfacial est représenté Figure 46.

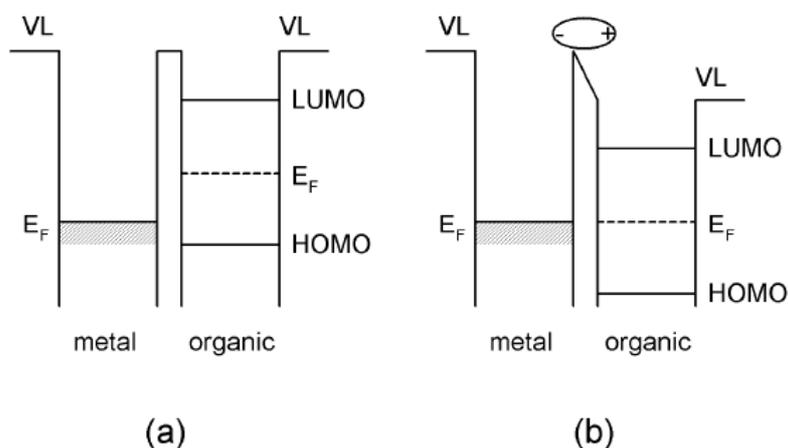


Figure 46 : Représentation schématique d'une interface métal/organique (a) sans présence de dipôle et (b) avec présence d'un dipôle. VL signifie Vacuum Level (niveau de vide).

La courbure de bandes est peu probable dans les matériaux organiques parce que les électrons sont localisés sur la molécule. La présence d'un dipôle interfacial peut donc être une source majeure dans la modification de la structure de bande interfaciale entre le métal et le semiconducteur organique.

Les études d'adsorption de molécules thiolées sur une surface ont montré que ces molécules s'accrochaient à la surface métallique par l'intermédiaire de la formation d'un thiolate (Au-S) et qu'elles faisaient un angle de torsion sur elles-mêmes et d'inclinaison par rapport à la normale à la surface dépendant du type de molécule pour les molécules Π -conjuguées. On a également vu que l'adsorption d'une molécule peut induire un dipôle de surface ou perturber le dipôle déjà présent.

Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'introduire la thématique de recherche dans laquelle nous avons évolué.

L'électronique moléculaire est une discipline apparue au début des années 1970 mais qui ne connaît un essor qu'à partir du milieu des années 1990 grâce aux développements de techniques expérimentales de nanofabrication. Les systèmes organiques présentent des propriétés intéressantes, taille, facilité d'assemblage, stéréochimie dynamique et synthèse malléable, qui en font des candidats fascinants pour l'utilisation en électronique. Plusieurs types de conceptions dans ces systèmes ont été décrits faisant apparaître des phénomènes physiques différents. De nombreuses techniques expérimentales ont été mises au point pour la formation de la jonction moléculaire et la mesure des molécules. Parmi ces molécules, celles se révélant être des archétypes du domaine sont les alcanes et les molécules Π -conjuguées mono ou dithiolées. A longueur de molécules comparables et tension égale, les molécules Π -conjuguées présentent des courants pouvant être 10 à 100 fois supérieurs à ceux mesurés pour les alcanes.

L'électronique de spin moléculaire est un domaine récent où la plupart des travaux sont encore théoriques. Cependant, ces études ont montré que les molécules archétypes vues précédemment ou des aimants moléculaires pouvaient montrer des propriétés de magnétorésistance très intéressantes avec des ratios magnétorésistifs pouvant atteindre 600%. Les études de surface ont permis d'abroger les éventuels doutes concernant l'adsorption des molécules sur des surfaces d'or et de nickel. Elles ont montré que les molécules thiolées s'adsorbaient sur une surface d'or par la formation d'un thiolate c'est-à-dire une liaison Au-S. Le nickel est plus complexe du fait de son oxydation naturelle. Une surface de nickel non traitée présentera des liaisons Au-S mais aussi divers composés d'oxyde de soufre. Il a également été vu que les molécules sur une surface d'or ne s'adsorbaient normalement à la surface mais avec un angle de tilt et un angle de torsion. Enfin, nous avons vu que la présence éventuelle d'une molécule polaire ou non sur une surface pouvait contribuer à la création d'un dipôle de surface ou à la perturbation du dipôle déjà présent.

Ce chapitre clos, nous allons maintenant présenter les dispositifs expérimentaux que nous avons mis en œuvre pour fabriquer une jonction moléculaire ainsi que les molécules qui ont été étudiées.

Chapitre 2

Description du dispositif expérimental et des molécules

Introduction

Ce second chapitre traitera du montage expérimental permettant de caractériser le transport au travers de systèmes moléculaires sous l'influence d'un champ magnétique. Nous verrons le descriptif complet du dispositif expérimental utilisé avec la présentation et la préparation de l'échantillon et la présentation des dispositifs de mesures. Puis nous introduirons les molécules étudiées en justifiant notre choix de les utiliser en électronique moléculaire.

Dans la première partie de ce chapitre, il sera question de l'échantillon et nous verrons les raisons qui nous ont amené à choisir le motif et la géométrie utilisés. Nous décrirons les différents procédés de fabrication tels que les lithographies optique et électronique, l'électrochimie et la mise en place du dispositif microfluidique. Nous donnerons également un bref descriptif des appareils utilisés pour mener à bien les mesures du courant au travers des jonctions moléculaires.

La seconde partie sera consacrée aux molécules étudiées. Nous fournirons des données intrinsèques telles que la longueur, le moment dipolaire ou la masse molaire des molécules étudiées. Nous justifierons ainsi le choix qui nous a amenés à étudier ces molécules. Pour celles qui ont été synthétisées, le protocole expérimental sera donné. Enfin, nous expliquerons la stratégie adoptée pour former et étudier la jonction moléculaire pour chacune des molécules.

Première partie : Préparation de l'échantillon et dispositif expérimental

Dans cette première partie, il sera question de tout ce qui concerne l'échantillon, le choix de sa géométrie et du motif, sa préparation de l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique, l'installation du dispositif microfluidique ainsi que de tout le dispositif mis en place pour l'étude et la mesure des jonctions moléculaires.

1 Choix du motif de l'échantillon

Au début du projet, un premier type d'échantillons avait été mis au point et nous adaptions la technologie à ces échantillons. Mais progressivement et suivant les mesures que nous souhaitons réaliser, nous avons dû repenser le motif et la géométrie de nos échantillons d'étude afin de pouvoir prendre en compte les différentes contraintes technologiques auxquelles nous étions confrontés. La première sous-section exposera les contraintes auxquelles nous devons faire face, le premier type d'échantillon que nous avons utilisé et les limites qu'il a montrées et dans la seconde, nous verrons le choix de l'échantillon final.

1.1 Contraintes et premier motif d'échantillon

1.1.1 Doigt froid du cryostat

La première contrainte pour le choix de la géométrie de l'échantillon est le doigt froid du cryostat. C'est une pièce en cuivre sur laquelle est disposé l'échantillon. Cette pièce peut ensuite être connectée au cryostat, mise sous vide, à très basse température et insérée dans l'entrefer d'un électroaimant. Ce doigt froid a connu deux formes principales. La première (Figure 47a) a été adaptée pour l'ancien design d'échantillon. En effet, ce sont les doigts d'origine des cryostats. Seul un sillon (carré orange) avait été creusé afin d'y accueillir l'ancien échantillon. La seconde (Figure 47b) est utilisée pour le design final et actuel.

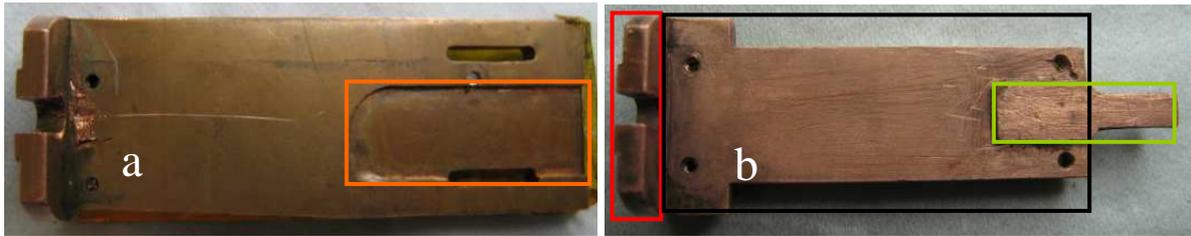


Figure 47 : Représentation des doigts froids utilisés. a) ancien design, b) design récent

Elle présente trois principales particularités. Son système de fixation est parfaitement adapté au cryostat (carré rouge). Sa partie centrale (carré noir) permet de fixer le circuit imprimé qui permettra de connecter l'échantillon aux appareils de mesure. Enfin, sa partie surélevée (carré vert) permet d'une part à l'échantillon et au circuit imprimé de se trouver à la même hauteur, ce qui offre une meilleure aisance pour la microsoudure et d'autre part, la petite partie fine en bout de la pièce permet d'insérer l'échantillon dans l'entrefer de l'électroaimant. (Figure 48).

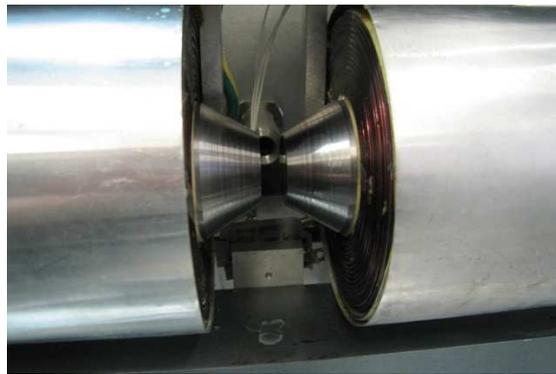


Figure 48 : Entrefer de l'électroaimant

Le second design de ce doigt froid s'est fait en accord avec celui du circuit imprimé dont nous allons donner une description dans le paragraphe suivant.

1.1.2 Circuit imprimé (CI)

L'une des premières étapes de ce projet fut la conception d'un circuit imprimé compatible avec le système de mesures. Ce circuit imprimé (Figure 49) comporte deux parties principales.

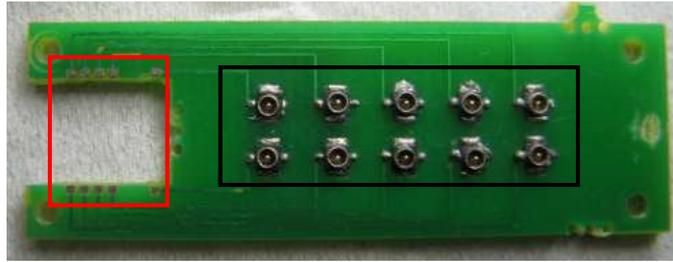


Figure 49 : Circuit imprimé utilisé

La première est constituée par les pistes d'or (carré rouge) utilisées pour pouvoir effectuer la microsoudure de l'échantillon sur ce CI. La seconde est constituée des pistes (carré noir) où sont soudés les réceptacles coaxiaux qui permettent ensuite de connecter l'échantillon vers les appareils de mesures.

1.1.3 Ancien motif d'échantillon

Un premier motif d'échantillon avait été conçu au début du projet. Ce motif présentait la possibilité de pouvoir connecter plusieurs échantillons à la fois. Ceci étant il a montré ses limites. Les pistes de microsoudure se situaient sur les côtés de l'échantillon. Le sillon creusé dans le doigt froid apportait une différence de niveau entre l'échantillon et le CI. La microfluidique était disposée sur la partie centrale de l'échantillon, ce qui pouvait augmenter la difficulté d'accès de la pointe de la microsoudreuse. Pour finir, nous voulions un système « doigt froid-échantillon » pouvant être inséré dans l'entrefer de l'aimant.

1.2 Choix du motif final

Suite à toutes ces contraintes, le motif final de dimensions $20 \times 4 \text{ mm}^2$ suivant a été adopté.



Figure 50 : Motif final de l'échantillon utilisé pour nos études

Sur ce motif, on peut distinguer trois parties principales : la zone de microsoudure qui permet la connexion de l'échantillon avec le CI (carré orange), les pistes conductrices qui permettent

de relier les zones de microsoudure avec la jonction (carré bleu) et la jonction en elle même (cercle rouge). On peut aussi remarquer que, l'échantillon peut d'une part adapter facilement la microfluidique sur la zone à gauche des pistes de microsoudure en laissant celles-ci totalement accessibles à la pointe de la microsoudeuse et d'autre part la zone de la jonction peut se retrouver dans l'entrefer de l'aimant. On peut également voir sur le motif la présence d'une ligne non reliée aux autres. Celle-ci devait être utilisée comme contre électrode en vue de la réduction électrochimique. Cependant, elle ne sera guère utilisée du fait que les électrodes électrochimiques (contre électrode et électrode de référence) ont été directement implantées dans les capillaires du circuit microfluidique.

Si ce motif constitue le meilleur compromis vis-à-vis des contraintes technologiques, il possède néanmoins quelques inconvénients. La longueur des pistes conductrices apporte d'une part une résistance de pistes non négligeable à l'échantillon mais présente également un risque pour les pistes de se trouver court-circuitées ou coupées lors de la fabrication. L'autre inconvénient majeur pour nos échantillons est qu'une seule jonction peut être étudiée à la fois.

2 Fabrication de l'échantillon

Pour arriver à l'échantillon final, plusieurs étapes sont nécessaires. On commence par la fabrication macroscopique de l'échantillon par lithographie optique. On poursuit par la réduction du gap en dessous des cent nanomètres par lithographie électronique. Enfin on termine par la réduction nanométrique du gap par électrochimie. Toutes ces étapes de fabrication seront décrites dans les paragraphes suivants.

2.1 Lithographie optique

La lithographie optique est la première étape du processus de fabrication. Elle permet d'obtenir un échantillon de taille macroscopique avec une jonction espacée de 10 μ m.

2.1.1 Principe de la technique

La lithographie optique ou photolithographie consiste à soumettre une résine photosensible à la lumière ultraviolette (UV) et à la révéler dans le révélateur approprié.

C'est un processus en plusieurs étapes :

1. La première consiste à laver l'échantillon à l'acétone puis à l'éthanol afin de solubiliser graisses et résidus organiques adsorbés à la surface du substrat. Cette étape n'est toutefois pas nécessaire si les échantillons sont issus de wafers neufs.

2. Le second processus est l'enrésinement de l'échantillon (Figure 51). Pour cela, le substrat est placé sur le porte-échantillon du spin-coater (ou tournette). La résine est déposée sur le substrat et ce dernier est mis en rotation. Par centrifugation, la résine s'étale de manière homogène sur le substrat. L'échantillon est ensuite recuit afin de faire évaporer les restes de solvant solubilisant la résine.



Figure 51 : Enrésinement d'échantillon

3. La troisième étape est l'insolation de la résine par la lumière UV (Figure 52). L'échantillon est placé sur le porte-échantillon de l'aligneur de masque. Le masque avec le motif final désiré est mis en contact avec le substrat enrésiné. Dès que le plaquage du masque sur l'échantillon est optimal, on peut procéder à l'insolation de la résine.

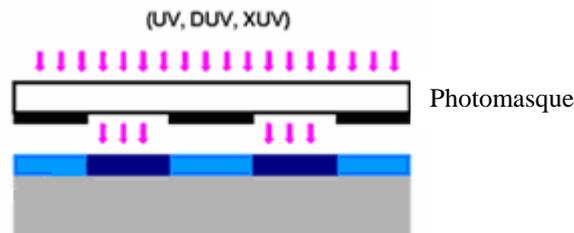


Figure 52 : Insolation de la résine

Deux cas de figure sont alors à envisager selon la polarité de la résine. Une résine peut en effet être dite positive ou négative. Une résine positive est composée de chaînes de polymères réticulés avec des nœuds de réticulation reliant les chaînes les unes aux autres. L'insolation de ces chaînes par de la lumière UV va provoquer la rupture de ces nœuds de réticulation (Figure 53), les chaînes vont alors devenir indépendantes les unes par rapport aux autres et la résine insolée sera soluble dans le révélateur.

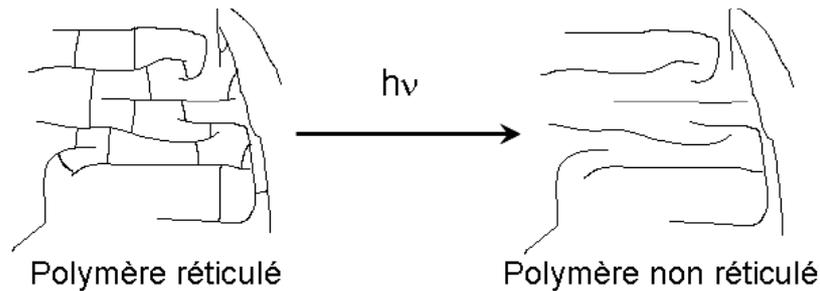


Figure 53 : Illustration de la réaction de déréliction d'un polymère par lumière UV

Une résine négative fonctionne de façon contraire. Elle est constituée de chaînes indépendantes les unes des autres et l'insolation de cette résine va provoquer la création de nœuds de réticulation et donc son insensibilité lors de la révélation.

4. La quatrième étape est la révélation de la résine (Figure 54). Une fois la résine insolée, l'échantillon est mis dans le révélateur approprié. Il est ensuite rincé à l'eau distillée puis séché sous azote. Le motif du masque apparaît alors sur le substrat.



Figure 54 : Développement de la résine

5. Si le substrat est initialement métallisé, l'échantillon est alors recuit en vue de la gravure des métaux. Ce recuit permet de rendre la résine plus résistante vis à vis des produits chimiques utilisés pour la gravure dite "humide" ou vis à vis des ions argon utilisés pour la gravure dite "sèche". Si le substrat n'est pas initialement métallisé (Figure 55), l'échantillon est placé dans un évaporateur de métaux afin d'y déposer les métaux voulus avec l'épaisseur voulue.

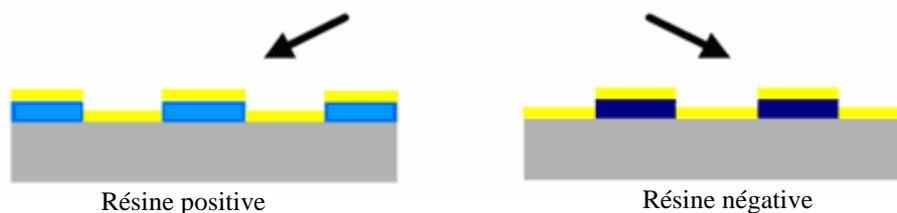


Figure 55 : Métallisation de l'échantillon

Une fois le dépôt effectué, l'échantillon est mis en "lift-off" (Figure 56). Il est plongé dans de l'acétone ou du remover (produit spécial pour solubiliser une résine donnée), la résine se dissout alors, emmenant avec elle le métal déposé sur sa partie supérieure.



Figure 56 : Lift-off

Il faut cependant préciser que la résine que nous avons utilisée est une résine dite inversible c'est à dire que, initialement positive, il est possible de lui donner un caractère final négatif. Le fonctionnement de cette résine est résumé dans la Figure 57. Les étapes d'enrésinement et d'insolation restent les mêmes que celles vues précédemment. La différence réside dans le fait qu'après une première insolation, l'échantillon est mis à recuire afin de réticuler la résine insolée et la rendre insensible au développeur. Une fois le recuit effectué, on procède à un flood exposure, c'est-à-dire que l'échantillon est de nouveau insolé sans le masque de manière à ce que la résine qui n'avait pas été insolée lors de la première insolation puisse être soluble dans le révélateur.

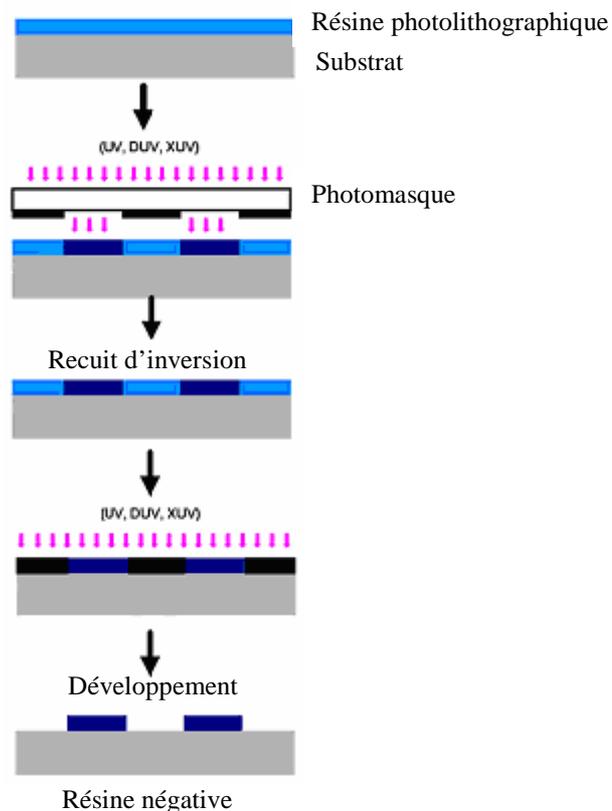


Figure 57 : Processus de réalisation d'un échantillon avec une résine inversible

Les étapes de développement, métallisation et lift-off restent les mêmes. Les résines inversibles aboutissent à un profil de résine dit en « casquette », c'est-à-dire, comme l'illustre

la Figure 58, que la partie inférieure de la résine se trouve être surinsolée et donc surdéveloppée. Ceci à l'avantage lors de la métallisation d'éviter l'accumulation de matière le long des bords de la résine et de provoquer des collerettes. Les collerettes sont des accumulations de métal sur les bords du dépôt métallique pouvant être préjudiciable dans certain cas.



Figure 58 : Profil en casquette

2.1.2 Matériels et paramètres utilisés

L'ensemble du matériel et des paramètres utilisés est résumé dans le tableau suivant. Certains paramètres (résine utilisée, température et temps de recuit de la résine, épaisseurs de métal déposées) sont issus d'une longue optimisation du procédé permettant d'obtenir les meilleurs résultats.

Tableau 1 : Matériels et paramètres utilisés pour la lithographie optique

Aligneur de masque	Appareil	MJB4 (Karl Süss)
	Longueur d'onde	365nm
	Densité d'énergie	10mW.cm ⁻²
Substrat	Type	Silicium (Si <100>)
	Dopage	P/Bore
	Résistivité	0-100Ω.cm
	Epaisseur d'oxyde	550nm
Résine	Type	AZ5214E (Microchemicals)
	Epaisseur utilisée	1,4μm
	Température et temps de recuit	2min à 120°C (recuit post enrésinement) 1min30 à 120°C (recuit d'inversion)
	Développeur	AZ726 (Microchemicals)
Métallisation	Appareil	Évaporateur à canon à électrons (Plassys)
	Couche d'accroche	Chrome (5nm)
	Couche métallique	Or (45nm)

2.1.3 Résultats

Les photographies de la Figure 59 illustrent l'apparence de l'échantillon après l'étape de photolithographie. La Figure 59a est une représentation réelle de la Figure 50. La Figure 59b correspond à un premier zoom grossier de la jonction suivi d'un zoom plus fin (Figure 59c). La séparation entre électrodes obtenue est de 10μm.

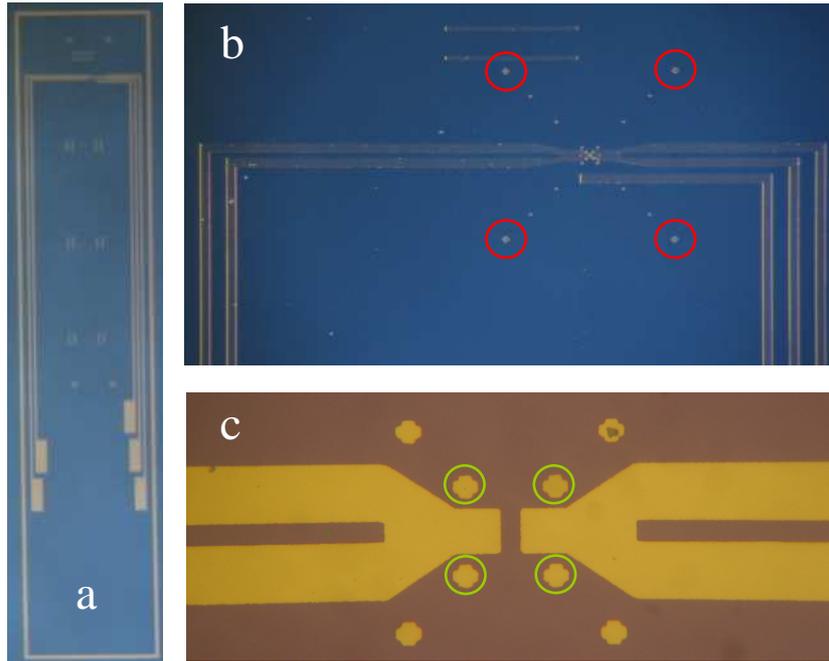


Figure 59 : Photographies d'un échantillon obtenu par lithographie optique

On peut également voir sur les photographies b et c, aux alentours de la jonction, des systèmes de croix. Ces croix servent à un alignement correct du faisceau d'électrons en vue de la lithographie électronique. Un alignement mécanique et grossier dans un premier temps grâce aux croix situées à $500\mu\text{m}$ de la jonction (cercle rouge), puis un alignement de précision avec les croix situées à $25\mu\text{m}$ de la jonction (cercle vert). La lithographie électronique est détaillée dans le paragraphe suivant.

2.2 Lithographie électronique

2.2.1 Principe de la technique

Le principe de la lithographie électronique est le même que celui de la photolithographie. La différence réside dans le fait que la résine électrosensible est insolée par des électrons. Ces électrons sont issus de la colonne d'un microscope électronique à balayage (MEB)

Pour la lithographie électronique, un système de bicouche a été utilisé pour la résine. Ce système utilise une première couche de copolymère MMA-MAA (MethylMethAcrylate-MethAcrylic Acid) suivi d'une seconde couche de PMMA (PolyMéthylMetAcrylate). Il permet de créer un pont de PMMA suspendu sur le MMA-MAA, qui est la géométrie recherchée pour faire office de masque pour l'étape suivante d'évaporation d'une couche métallique. Comme pour la lithographie optique, plusieurs étapes sont nécessaires.

1. Les résines sont étalées par spin-coating l'une après l'autre en recuisant l'échantillon après chaque dépôt. La couche de MMA-MAA se trouve en sandwich entre le substrat et le PMMA (Figure 60).



Figure 60 : Enrésinement avec un système de double couche

2. On insole les résines par faisceau d'électrons (Figure 61). Le MMA-MAA étant plus sensible, une surface plus importante est soumise aux électrons et donc sera plus soluble dans le révélateur. Ceci nous permettra donc de réaliser notre pont de PMMA.

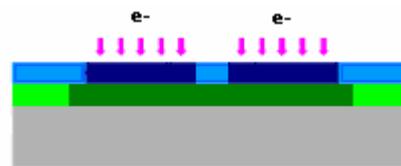


Figure 61 : Insolation des deux résines par un faisceau d'électrons

3. La résine est révélée, apparition du pont de PMMA (Figure 62).



Figure 62 : Révélation des résines avec apparition d'un pont suspendu de PMMA

4. On évapore le métal (Figure 63). Le pont de PMMA a un grand intérêt lorsqu'on dépose sous angle car il permet d'obtenir des jonctions fermées de faible épaisseur très utiles pour faire de l'électromigration. Un léger tilt de l'échantillon (reste de résine sous l'échantillon) ou un réarrangement des atomes métalliques en surface peuvent amener à des échantillons dont le gap est inférieur à celui dessiné par lithographie électronique.



Figure 63 : Métallisation de l'échantillon

5. Les couches restantes de MMA et PMMA ainsi que le métal résidant à la surface du PMMA sont éliminés par lift-off (Figure 64).



Figure 64 : Lift-off

2.2.2 Matériels et paramètres utilisés

La lithographie électronique s'effectue à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage (MEB). Elle nécessite donc une bonne maîtrise préalable de l'imagerie électronique.

Tableau 2 : Matériels et paramètres utilisés pour le lithographie électronique

MEB	Appareil	Zeiss
	Tension d'extraction	30kV
	Ouverture du diaphragme	30 μ m
	Distance de travail	8mm
Résines	Types	MMA-MAA EL 9 (Microchem)
		PMMA A3 (Microchem)
	Epaisseurs	MMA-MAA : 250nm
		PMMA : 160nm
Température et temps de recuit	MMA-MAA : 2min à 150°C	
	PMMA : 2min à 180°C	
Révéléateur	MethylIsoButylKetone/IsoPropAnol MIBK/IPA (1/3)	
Outil de lithographie électronique	Appareil	Raith EBL Tool
	Courant	0,30nA
	Dose de surface	450 μ C.cm ⁻²
Métallisation	Appareil	Évaporateur à canon à électron (Plassys)
	Couche d'accroche	Chrome (5nm)
	Couche métallique	Or (45nm)

2.2.3 Résultats

Comme pour la lithographie optique, la lithographie électronique a demandé une étape préalable d'optimisation du procédé par l'intermédiaire d'un test de dose. Pour cela, notre motif a été lithographié sous forme d'une matrice avec des doses variables pour chacun des motifs. Les Figure 65a et b illustrent l'un de ces tests.

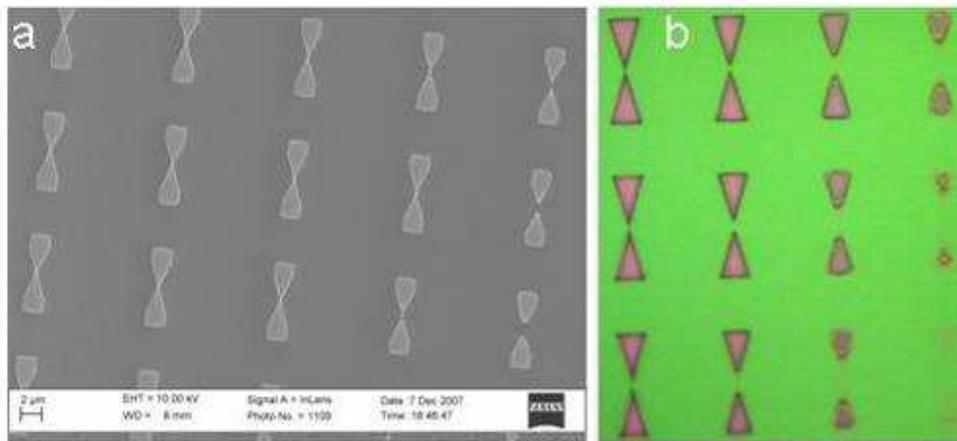


Figure 65 : Test de dose effectué en vue de déterminer les paramètres optimaux pour l'étape de lithographie électronique a) Image par MEB b) Image par microscope optique

En fixant la distance de travail, l'ouverture du diaphragme et la tension de la colonne, il est possible de déterminer la dose adéquate à appliquer. Cependant, le changement d'un ces paramètres fixes implique un nouveau test de dose. C'est une étape fastidieuse mais nécessaire pour avoir de bons résultats.

La Figure 66 illustre le résultat obtenu. Sur la Figure 66a, on peut voir le motif de lithographie optique (carré vert), ainsi que celui de lithographie électronique (triangle rouge). La Figure 66b illustre le résultat final zoomé de la lithographie électronique avec ici un gap de 20nm. La forme adoptée pour le motif de lithographie électronique est deux pointes face à face. Cette forme s'est avérée être optimale pour l'étape de dépôt électrochimique.

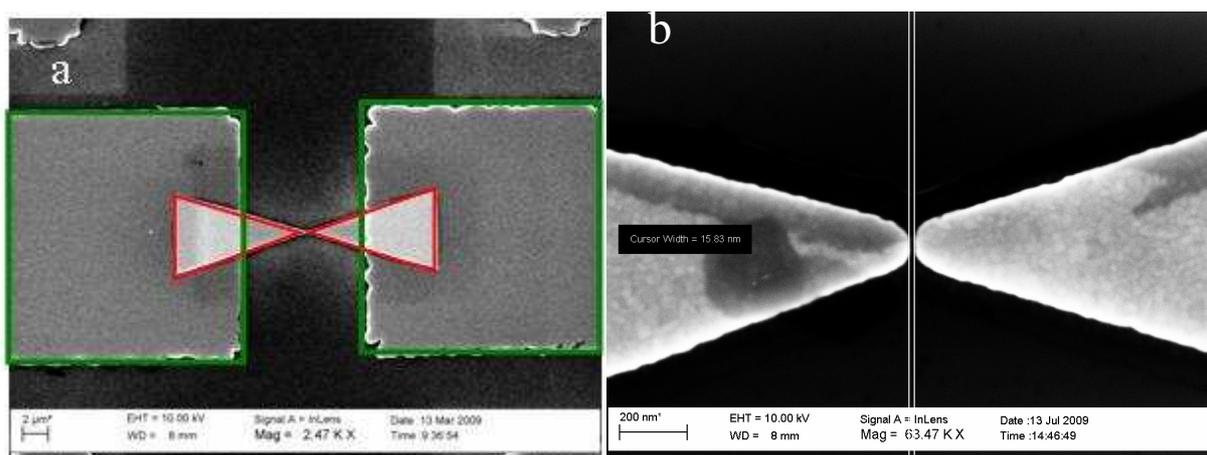


Figure 66 : Images par MEB de la jonction réalisée par lithographie électronique

La prochaine étape de préparation de l'échantillon est la réduction du gap par électrochimie. Cette étape consiste à électrodéposer le métal souhaité dans le gap. Cependant, cette étape nécessite une autre étape préliminaire qui sera également utile pour les mesures des jonctions

moléculaires : la mise en place du dispositif microfluidique. Ce dispositif nécessite l'utilisation d'un polymère, le PDMS (PolyDiMéthylSiloxane).

2.3 Dispositif microfluidique

2.3.1 Présentation du PDMS

Le PDMS est un polymère rigide utilisé dans la microfluidique^{130,131,132,133,134} de formule suivante :

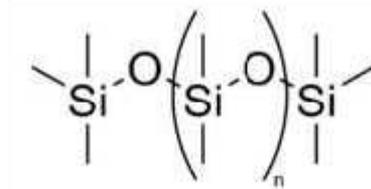


Figure 67 : Polydiméthylsiloxane

La préparation du PDMS s'effectue en 3 étapes:

1. Le polymère (élastomère pour plus de précision) est mélangé avec un agent de recuit à raison de 10/1 en rapport massique.
2. L'action de mélanger les deux composés provoque une émulsion. Pour faire disparaître les bulles, on dispose le récipient de mélange dans une étuve sous vide afin de le faire dégazer.
3. Une fois le mélange entièrement dégazé, le polymère est recuit à 65°C pendant 1H30.

L'élastomère se trouve sous forme liquide, visqueuse. L'action de le mélanger avec l'agent de recuit et de le recuire, va permettre au PDMS de se solidifier et d'être alors utilisable en microfluidique.

2.3.2 Choix du design

Le design choisi est le plus simple possible. Il s'agit d'un système à une voie avec une entrée, une sortie et un canal passant par la jonction. Ce motif est illustré sur la Figure 68.

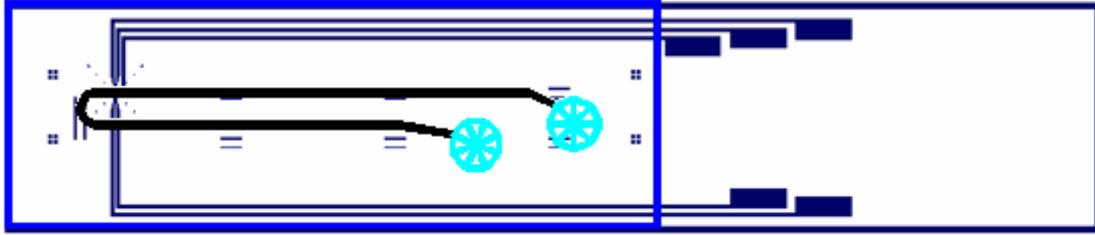


Figure 68 : Motif de la microfluidique disposée sur notre échantillon

L'utilisation de systèmes plus complexes avec plusieurs voies et des vannes pneumatiques est encore à l'étude. Ce système permettrait, avec le même dispositif microfluidique, de pouvoir disposer de plusieurs fluides différents (électrolytes, solutions organiques, gaz de séchage) et de pouvoir sélectionner le fluide désiré grâce à un système de multiplexeur.

2.3.3 Préparation du patron

Avant de préparer le PDMS, il faut réaliser un patron en SU-8. La SU-8 est une résine photolithographique négative épaisse. Avec cette résine, on réalise notre motif de microfluidique en relief sur un wafer, dont la topographie inversée sera reproduite dans le PDMS. Une fois le patron réalisé, on le met dans une boîte de pétri, puis on coule dessus le PDMS préparé comme vu précédemment. L'ensemble de ces étapes est résumé avec le schéma suivant. Le motif de SU-8 est réalisé avec les mêmes principes de photolithographie que ceux vu dans le paragraphe 1.2.1.1.

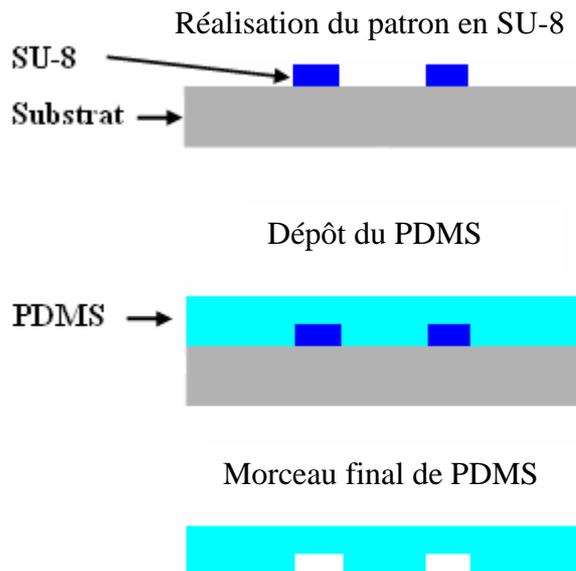


Figure 69 : Fabrication du PDMS pour la microfluidique

Les canaux finaux obtenus sont de dimensions $60\mu\text{m}$ de haut et $150\mu\text{m}$ de large.

2.3.4 Matériels et paramètres utilisés

Pour la réalisation du patron :

Les matériels et paramètres utilisés pour l'aligneur de masque sont exactement les mêmes que ceux vus au paragraphe 2.1.2.

Tableau 3 : Matériels et paramètres utilisés pour le patron

Résine	Type	SU-8 (Epon SU-8 2050)
	Epaisseur	60µm
	Température et temps de recuit	3min à 65°C puis 7min à 95°C (recuit préinsolation) 2min à 65°C puis 6min à 95°C (recuit postinsolation)

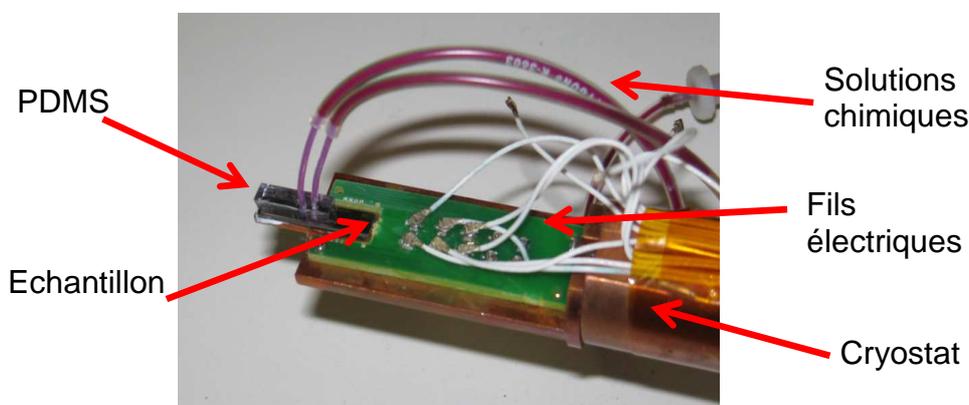
Pour la réalisation du PDMS :

Tableau 4 : Matériels et paramètres utilisés pour le PDMS

Polymère	Silicone elastomer sylgard 184 (Dow corning)
Agent de recuit	Silicone elastomer sylgard 184 curing agent (Dow corning)

Pour coller le PDMS sur l'échantillon, nous avons procédé par activation plasma. L'échantillon et le polymère sont introduits dans l'activateur puis un plasma d'oxygène est créé pendant 20 secondes à 35 watts. Ces paramètres déterminés après optimisation permettent une adhésion parfaite du polymère sur la surface de l'échantillon.

Une fois le PDMS collé, nous pouvons monter l'échantillon sur le doigt froid, le connecter au CI par microsoudure à l'aide d'un fil d'aluminium et insérer les capillaires dans le PDMS. Des câbles coaxiaux peuvent être branchés sur les réceptacles. Ces câbles permettent de relier l'échantillon aux appareils d'électrochimie et de mesure. La Figure 70 illustre un dispositif final placé sur le cryostat. Le cryostat n'est pas utilisé pour l'électrodépôt ni pour les mesures d'échantillons ne nécessitant pas de champ magnétique ni de très basses températures. Cependant la Figure 70 permet d'avoir une bonne illustration du dispositif final.



Il est désormais possible de procéder aux étapes de réduction du gap par électrochimie et d'injection des molécules.

2.4 Electrochimie

Une fois le PDMS posé sur l'échantillon, nous pouvons procéder à la dernière phase de préparation de l'échantillon avant la formation de la jonction moléculaire : l'électrochimie. Cette étape nous permet de pouvoir fermer de manière contrôlée notre gap et de le rouvrir.

2.4.1 Circuit électrique pour l'électrochimie

Le dépôt ainsi que la dissolution électrochimique pour la fabrication de nanocontacts ont déjà été rapportés précédemment dans la littérature^{135,136}. La polarisation d'un des côtés de la jonction avec une faible excitation AC, dont l'amplitude n'excède pas quelques mV afin d'avoir des conditions électrochimiques communes pour toute la jonction, est utilisée pour contrôler l'impédance de l'échantillon pendant sa fabrication ou sa dissolution. Le circuit électrique correspondant est décrit dans la Figure 71.

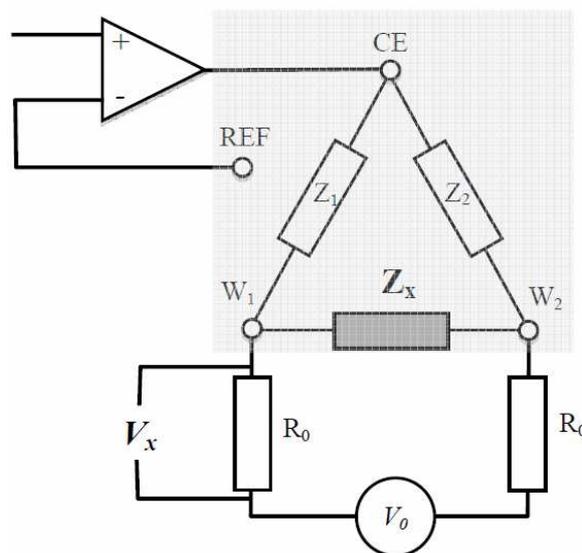


Figure 71 : Circuit électrochimique

Un potentiostat est utilisé pour maintenir le potentiel adéquat V_{pot} entre l'électrode de référence (ER) et l'électrode de travail (W_1) par application d'un courant I_0 entre la contre électrode (CE) et W_1 . Nous avons typiquement utilisé une RE en platine et une CE en or. Ces électrodes sont des fils que nous avons insérés au sein de notre dispositif microfluidique.

L'impédance Z_x entre les deux côtés de la nanojonction est mesurée par une technique de détection synchrone ('lock-in'), par polarisation de l'autre électrode de travail W_2 avec une faible tension V_0 d'amplitude rms (Root Mean Square) 4mV. La différence de potentiel aux bornes d'une résistance de shunt en série (R_0 de 1k Ω) permet la mesure du courant à travers le système.

D'après le circuit de la Figure 71, on peut établir que Z_x dépend de R/Z , le ratio entre la résistance d'un côté de la jonction R ($R=R_0+R_T$ où R_T est la résistance des pistes d'or de la jonction jusqu'aux pistes de microsoudure) et l'impédance du bain électrolytique entre l'électrode de travail et la CE ($Z=Z_1\approx Z_2$ à cause de la symétrie). Il a été vérifié par spectroscopie d'impédance que Z est toujours largement supérieur à 100k Ω pour les potentiels de dépôt et de dissolution. Ceci limite la fréquence d'excitation à quelque centaines de Hz afin d'éviter les basses impédances du bain dues à sa composante capacitive. Dans nos conditions expérimentales, il est donc raisonnable d'approximer

$$\frac{R}{Z} \ll 1$$

L'impédance du nanocontact se réduit alors à :

$$Z_x = \frac{V_0}{V_x} R_0 - 2R \quad (4)$$

Cette formule est clairement valide seulement lorsque Z_x n'excède pas 10⁴ Ω , ou une conductance supérieure à G_0 , donnée par :

$$G_x = \frac{1}{\frac{V_0}{V_x} R_0 - 2R} \quad (5)$$

Avec $G_0 = \frac{2e^2}{h}$

e : charge de l'électron ($-1,602 \times 10^{-19}$ C)

h : constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s)

2.4.2 Bain électrolytique

Les électrolytes utilisés sont les sels des métaux que nous souhaitons déposer. Dans notre cas, nous souhaitons faire des études d'une part sur de l'or pour valider notre technologie par rapport à la littérature et d'autre part sur du nickel afin de procéder aux mesures de transport dépendantes de spin. Les sels d'or et de nickel utilisés sont des solutions commerciales.

Le bain d'or choisi permet d'obtenir un dépôt de grande pureté. Le bain de nickel, à base de sulfamate de nickel, limite les tensions de surface et permet un dépôt uniforme. Dans une étude parallèle, aucune différence par rapport à un bain à base d'acide borique et de sulfamate de nickel n'a été observée.

Du point de vue expérimental, la solution est injectée dans le système microfluidique puis laissée quelques minutes afin que le système se stabilise avant d'appliquer le potentiel de dépôt. Les potentiels de fermeture et d'ouverture correspondant au dépôt ou à la dissolution du métal sur l'électrode de travail ont été établis par voltamétrie cyclique en utilisant de l'or comme CE et W et du platine comme ER. Les potentiels obtenus et utilisés sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 5 : Potentiels de dépôt et d'ouverture électrochimique pour l'or et le nickel

Métal	Potentiel de dépôt	Potentiel de dissolution
Au	-0,9V	0,2V
Ni	-1,2V	0,1V

La fermeture ainsi que la réouverture du gap sont suivis par contrôle graphique de la conductance ainsi que de la valeur du lock-in.

2.4.3 Matériels et paramètres utilisés

Tableau 6 : Matériels et paramètres utilisés pour l'électrochimie

Potentiostat	AFRDE5 (Pine)	
Lock-in	Stanford Research	
Electrolyte	Or	Bain commercial à 10g/l (Metalor)
	Nickel	Bain commercial SN10 type (transene company inc)

2.5 Appareils et mesures

Une fois l'étape d'électrochimie effectuée, nous pouvons passer à l'injection et à l'étude des molécules. Ce paragraphe donne une brève description du matériel utilisé pour les mesures ainsi que le cheminement des mesures en lui-même.

2.5.1 Electromètre

Pour étudier le transport du courant au travers des molécules, nous procédons à des mesures de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée au système. Pour cela, la tension

est balayée sur une certaine plage. L'intensité du courant est mesurée sur cette plage et tracée dans un graphique « intensité-tension » ou encore I-V.

L'appareil que nous avons utilisé pour effectuer les mesures d'intensité en fonction de la tension est un électromètre E5270B de chez Agilent. L'E5270B est un électromètre puissant qui permet de faire des mesures d'échantillons faiblement conducteurs à des tensions faibles. La résolution en tension est $0,5\mu\text{V}$ et celle en intensité est $0,1\text{fA}$. Il est relié à l'échantillon par l'intermédiaire d'une boîte d'étude. L'ensemble du montage est schématisé avec la Figure 72.

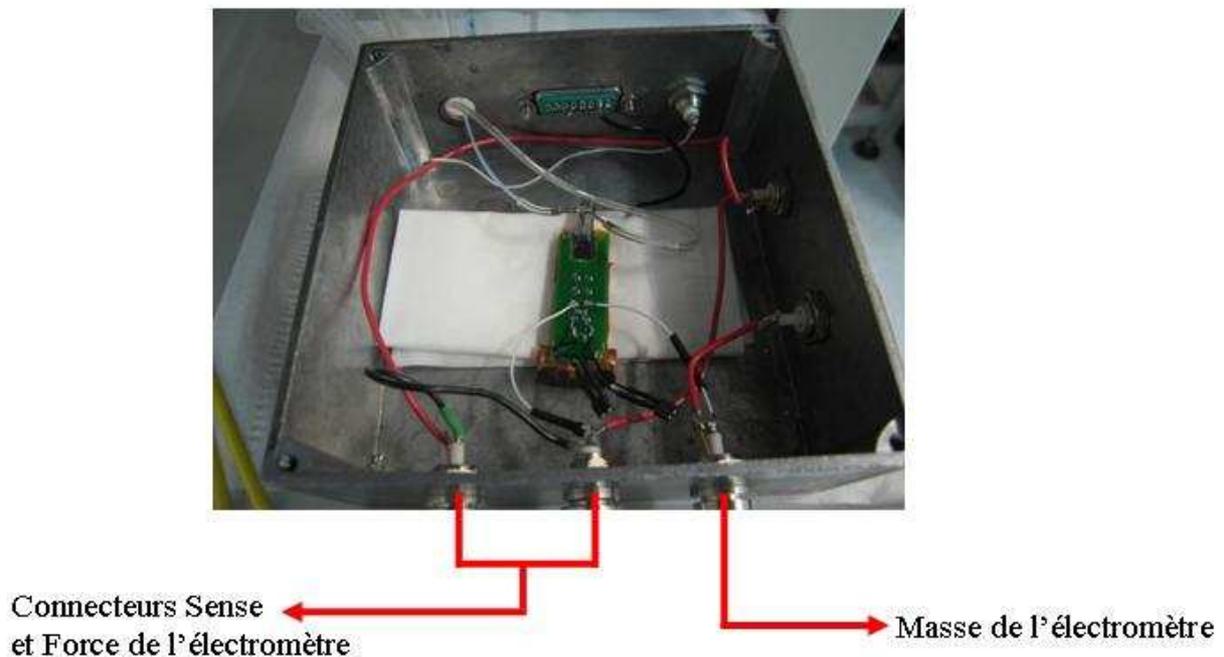


Figure 72 : Boîte de mesure

La boîte est une boîte métallique permettant la réduction considérable du bruit parasite. La mesure de l'échantillon est dite « 2 points ». Une des électrodes de l'échantillon est reliée directement à la masse de l'électromètre pendant que l'autre électrode est reliée à deux autres câbles court-circuités (sense et force) connectés à l'électromètre. Le court-circuitage de ces deux câbles est dû au fait que le dispositif est initialement prévu pour faire de la mesure dite « 4 points » et nécessite la connexion de ces deux câbles sur l'échantillon.

2.5.2 Aimant tournant

Pour les mesures de magnétorésistance, nous disposons d'un aimant tournant dont l'entrefer a déjà été vu au paragraphe 1.1.1. Cet aimant permet de faire les mesures de magnétorésistance par application d'un champ d'intensité variable ($\pm 1,3\text{T}$, $\pm 50\text{A}$). Il permet également de faire

des mesures de magnétorésistance anisotrope par rotation de l'aimant. Il a en effet été conçu pour pouvoir tourner à $\pm 120^\circ$.

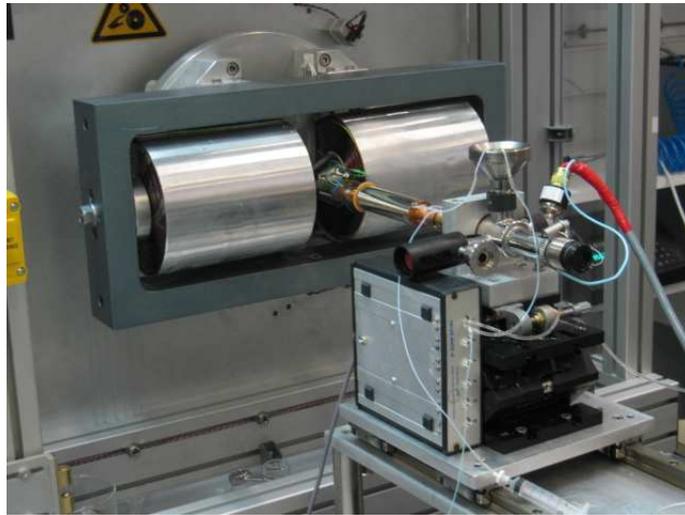


Figure 73 : Dispositif d'aimant tournant

2.5.3 Cryostat

Si les caractéristiques intensité-tension (I-V) sont effectuées dans une boîte métallique, les mesures de magnétorésistance nécessitent l'utilisation d'un cryostat comme évoqué au début de ce chapitre.

Le cryostat est composé de deux parties principales. Une partie « externe » où se trouvent les connectiques ainsi que les orifices d'introduction de liquide cryogénique et de pompage. Une partie « interne » en cuivre où l'on fixe le doigt froid en cuivre du début du chapitre. Cette partie permet de connecter l'échantillon à la connectique de la partie « externe ». La partie interne peut être fermée par un tube que nous avons conçu expressément pour entrer dans l'entrefer de l'aimant

2.5.4 Mesures

Les mesures des échantillons se font en plusieurs étapes. La première mesure est faite juste avant le dépôt électrochimique. Celle-ci permet de contrôler si l'échantillon n'est pas court-circuité ou sujet à des fuites électriques. La résistance mesurée de l'échantillon est alors de $1T\Omega$ à $10T\Omega$, limitée par les courants de fuite dans la connectique et le CI (courant observé $< 1pA$)

La seconde mesure intervient après l'électrodépôt. Une fois le dépôt et la réouverture électrochimique effectués, nous mesurons l'échantillon afin de connaître la résistance après

dépôt. La plupart du temps, le gap obtenu est suffisamment petit pour qu'un courant tunnel le traverse et que des résistances de l'ordre du $G\Omega$ soient observées. Cet ordre de grandeur de résistance peut être problématique du fait que certaines molécules peuvent être du même ordre. L'échantillon est ensuite laissé toute une nuit en boîte à gant. Nous observons alors que la résistance augmente avec le temps, probablement à cause d'une relaxation des atomes à la pointe des électrodes, augmentant par là même l'ouverture du gap qui montre ensuite une résistance d'une dizaine de $G\Omega$. Une fois que ceci a été vérifié, l'injection des molécules et leurs mesures peuvent commencer.

Deuxième partie : Stratégie d'étude des molécules

Dans cette partie nous allons présenter les différentes molécules que nous avons étudiées ainsi que la stratégie adoptée pour les étudier.

Cette partie sera structurée selon le type de molécule. Nous procéderons d'abord à leur présentation, puis nous justifierons ce qui nous a amené à vouloir les étudier, pour certaines nous préciserons la synthèse et enfin, nous spécifierons la stratégie d'étude.

1 1-décanethiol et 1,10-décanedithiol

1.1 Présentation

Les 1-décanethiol et 1,10-décanedithiol (Figure 74) sont des dérivés soufrés composés d'une chaîne aliphatique saturée et de terminaisons mono ou dithiolées en position 1 ou 1 et 10. Leurs longueurs calculées sont respectivement d'environ 1,48nm et 1,66nm et leur masse molaire respectivement de 174,35g.mol⁻¹ et 206,41g.mol⁻¹. Le 1-décanethiol se présente sous la forme d'un liquide et le 1,10-décanedithiol sous la forme d'une coexistence entre l'état solide et l'état liquide, son point de fusion étant de 17°C.

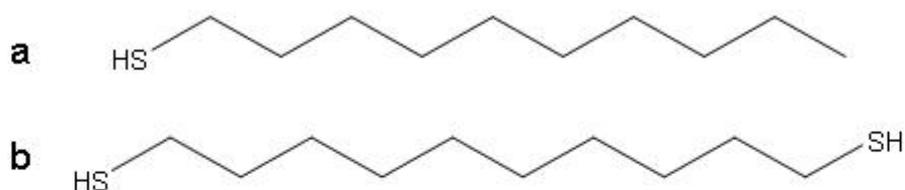


Figure 74 : Représentation d'une molécule a) de 1-décanethiol et b) de 1,10-décanedithiol

1.2 Choix de cette molécule

Comme vu dans le premier chapitre, les molécules de type alcane ont déjà été étudiées à maintes reprises⁴¹. En connaissance de ces résultats, nous avons choisi d'étudier des alcanes mono et dithiolés comme échantillons 'benchmark', afin de valider notre technique d'étude.

Le choix s'est ensuite effectué entre les différents alcanes possibles. Ce choix est important car le simple ajout ou retrait d'atome de carbone change les propriétés électroniques de la molécule. Il existe plusieurs critères à prendre en compte, intrinsèques à la molécule ou aux

électrodes. Comme nous avons vu dans la partie précédente sur la fabrication des électrodes, si la fermeture du gap par électrochimie peut être contrôlée, la réouverture peut l'être beaucoup plus difficilement. C'est pourquoi, même si le gap lors de la réouverture par électrochimie est estimé à une dizaine d'angströms il nous fallait choisir une molécule suffisamment longue pour être sûr qu'elle puisse s'accrocher aux électrodes. A l'inverse, une molécule trop longue pourrait présenter le risque de ponter sur l'électrode et donc de ne pas former la jonction moléculaire. Un alcane contenant 10 atomes de carbone s'est révélé être un bon compromis, sa taille est suffisante pour qu'il s'accroche dans le gap et même si le risque de pontage n'est pas impossible, il est quand même minime par rapport à d'autres molécules en C12 ou C16 qui ont pu être étudiées.

1.3 Synthèse

Ces molécules sont commercialement disponibles et peu onéreuses. Nous avons donc préféré les acheter plutôt que les synthétiser.

1.4 Formation de la jonction moléculaire

Les masses nécessaires de produit sont prélevées et mises dans un pilulier. On ajoute ensuite le volume nécessaire d'éthanol préalablement distillé puis on agite afin d'homogénéiser la solution.

Ce sont des molécules simples du point de vue technologique. Une fois la jonction ouverte et relaxée, la solution est injectée dans le système microfluidique. Un temps d'environ une heure est attendu afin de laisser le temps aux molécules de s'adsorber sur la surface dans une géométrie idéalisée dans la Figure 75. Ce temps d'attente passé, les mesures peuvent commencer.

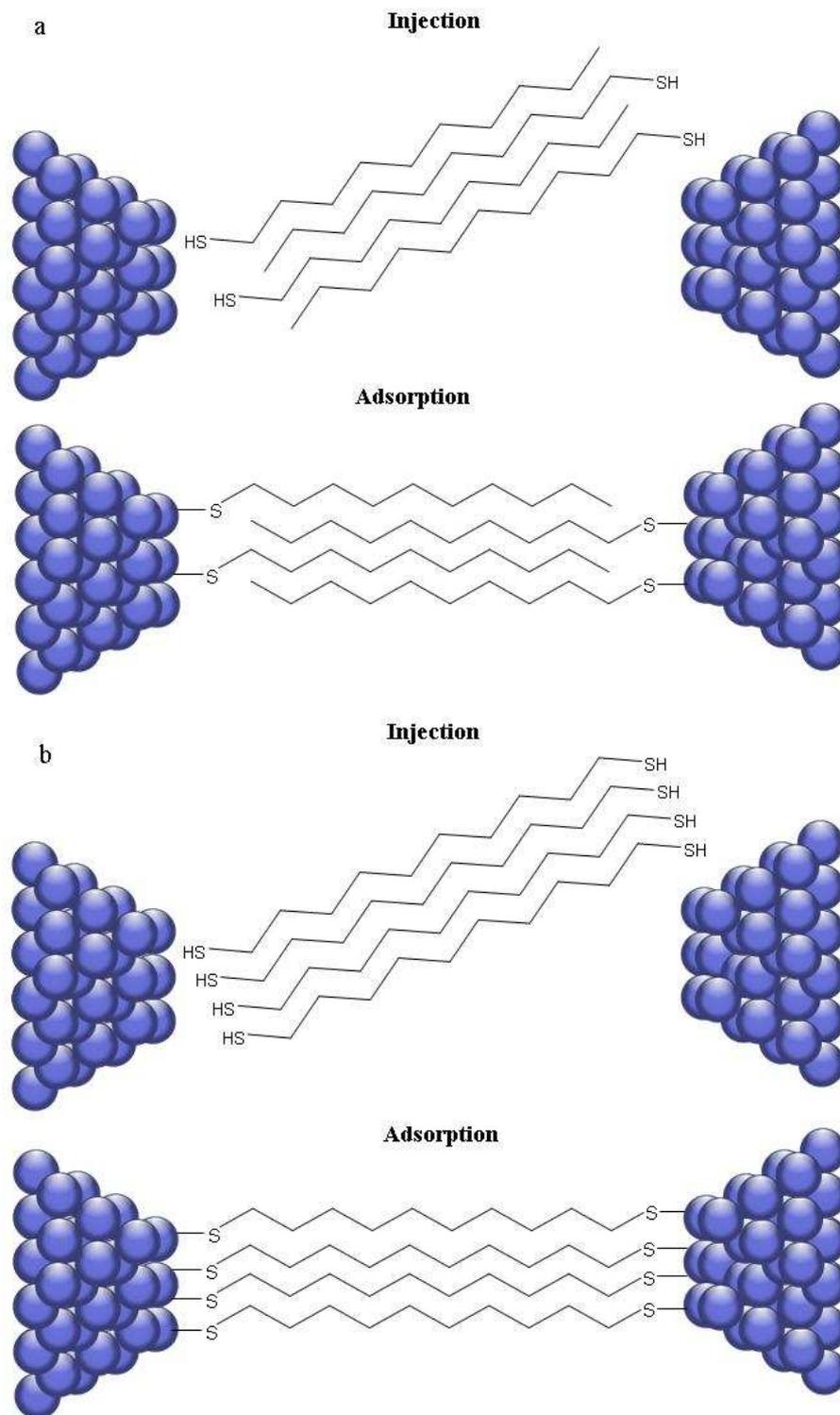


Figure 75 : Formation de la jonction moléculaire avec a) le 1-décanethiol et b) le 1,10-décanedithiol

La disposition du décanethiol sur les électrodes est représentée de manière idéale sous forme interdigitée (alternance de l'accroche du thiol sur l'électrode).

2 4,4'-[1,4-phenylenebis(methyldynenitrilo)]bis-Benzenethiol (PMB)

2.1 Présentation

Le PMB (Figure 76) est une molécule Π -conjuguée, c'est-à-dire qu'elle connaît une délocalisation totale de ses électrons Π sur toute sa longueur.

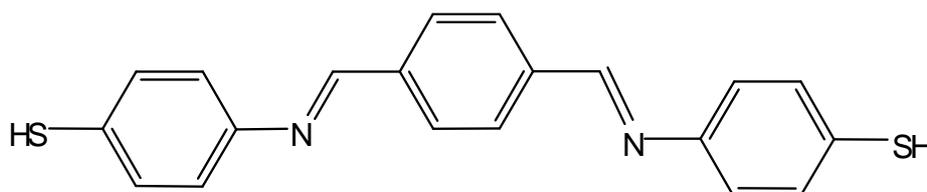


Figure 76 : Représentation d'une molécule de PMB

Elle est constituée de trois cycles benzéniques ainsi que de deux liaisons imines c'est-à-dire, deux doubles liaisons carbone-azote ($-C=N-$). Sa longueur calculée est d'environ 2,0nm et sa masse molaire est de $348,48\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Elle correspond à la réaction de condensation d'une amine primaire, le 4-aminothiophenol (4-ATP) avec un aldéhyde, le téréphtalaldéhyde (TDA) (Figure 77).

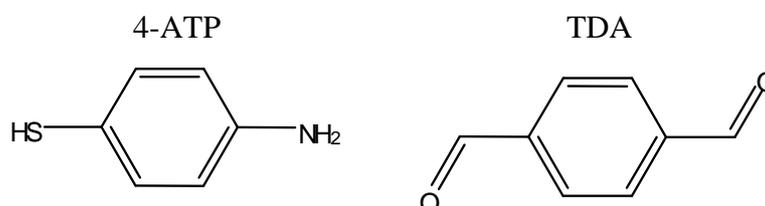


Figure 77 : Représentation des molécules 4-ATP et TDA

2.2 Choix de la molécule

Autre archétype de l'électronique moléculaire, les molécules Π -conjuguées ont également été longuement étudiées comme il est décrit dans le chapitre 1. Ces molécules sont plus diverses et variées que les alcanes. En effet, pour les alcanes, les variables d'études sont la taille de la molécule variant avec le nombre de carbones de la chaîne carbonée et les groupements terminaux (amine, thiol, methyl, isocyanide...). En ce qui concerne les molécules Π -conjuguées, les variables d'études sont bien sûr les groupements terminaux mais aussi le corps de la molécule. S'il n'est pour les alcanes composé essentiellement que de carbones liés

entre eux par des liaisons σ , pour les molécules Π -conjuguées, il peut se décliner à l'infini dans les limites de la science et de l'imagination humaine. Parmi ces déclinaisons, on peut citer les liaisons carbone-carbone doubles et triples, les cycles benzéniques, les cycles benzéniques substitués ou dérivés tels que le phénol, l'aniline, la quinoléine, le benzofurane, les hétérocycles aromatiques comme le furane, le thiophène, le pyrrole. Ces molécules pouvant être des oligomères des composés cités précédemment comme une combinaison de ces composés. Des molécules possédant des ramifications sur les cycles benzéniques ont également été étudiées.

Le PMB est une molécule dont la synthèse est rapide et très simple. Peu de matériel est demandé et le produit est obtenu en une seule et unique étape¹³⁷. Ces raisons nous ont donc poussés à utiliser cette molécule. Nous avons cependant rencontré un problème technologique. La réaction entre les deux réactifs se fait dans l'éthanol. Le produit final est un précipité insoluble dans l'éthanol. Ce précipité est d'ailleurs insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels et surtout dans les solvants compatibles avec le PDMS¹³⁸ et les capillaires utilisés pour la microfluidique. Malgré cela, nous avons continué l'étude de cette molécule avec une stratégie que nous dévoilerons ensuite et qui a représenté pour nous un défi technologique.

2.3 Synthèse

La synthèse se fait en mélangeant le 4-ATP et le TDA (Figure 78) en ratio molaire de 2:1 dans de l'éthanol. La réaction peut être catalysée par l'ajout en très petite quantité (deux gouttes pour 100 ml de solvant) d'acide acétique. La réaction se fait sous atmosphère inerte pour éviter la disulfuration du 4-ATP, sous agitation et pendant environ 12 heures. Le produit est ensuite lavé à l'éthanol puis séché sous vide.

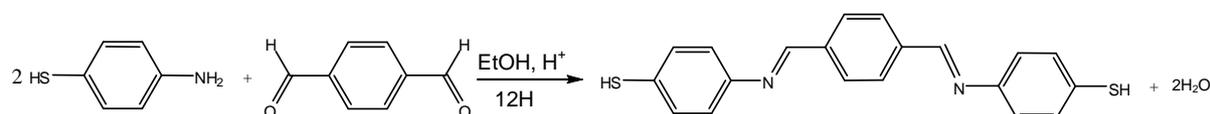


Figure 78 : Réaction entre le 4-ATP et le TDA pour la formation du PMB

La réaction se constitue dans un premier temps en une addition nucléophile avec l'attaque du doublet non liant de l'azote sur le carbone de l'aldéhyde résultant sur la formation d'un hemiaminal.

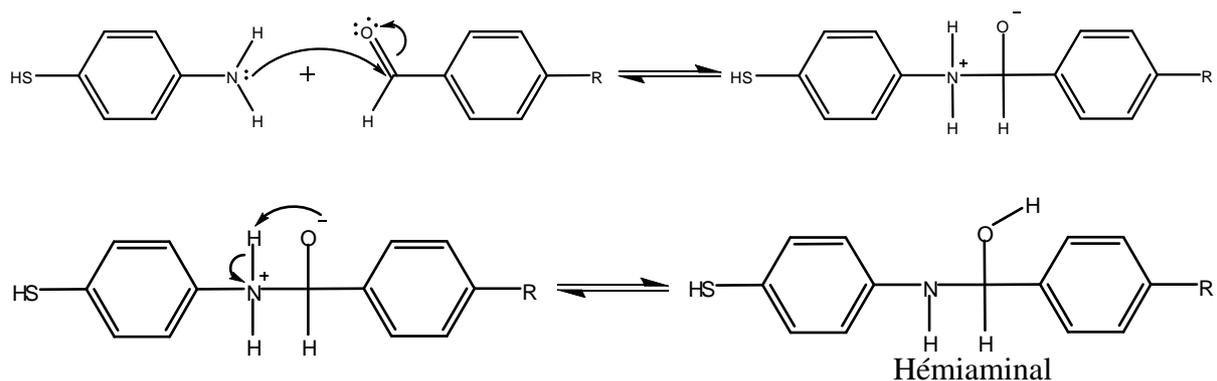


Figure 79 : Formation de l'hémi-aminal

L'élimination de l'eau et la formation de l'imine nécessitent la mise en milieu acide. Cependant, ce milieu ne doit pas descendre en dessous d'un pH=4 car en dessous de ce pH, c'est l'amine qui va se protoner alors qu'un pH compris entre 4 et 6 va permettre de protoner le groupement $-OH$ et d'amener à l'élimination de la molécule d'eau¹³⁹. Ceci explique l'ajout d'un acide faible (acide acétique) plutôt qu'un acide fort.

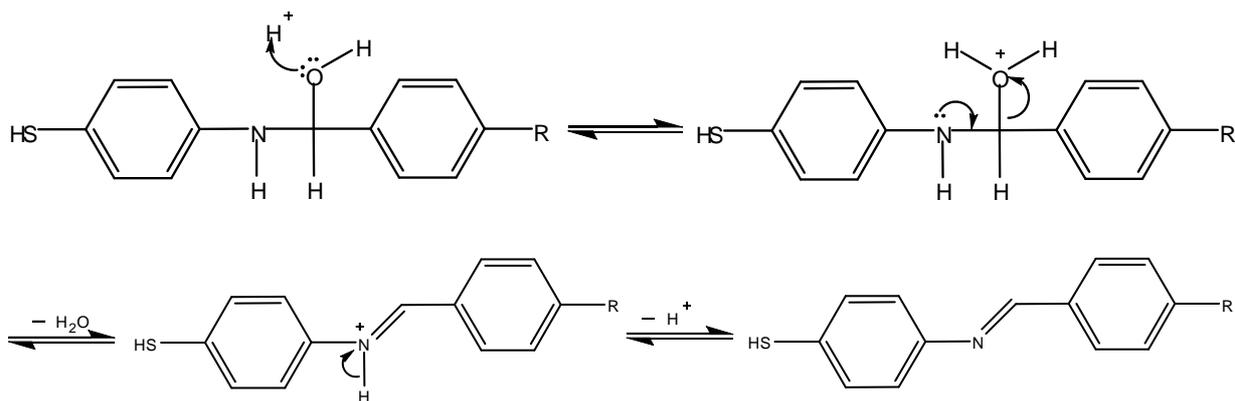


Figure 80 : Formation de l'imine

Le produit de la réaction est un précipité jaune.

2.4 Formation de la jonction moléculaire

Les deux réactifs formant le PMB (le 4-ATP (Alfa Aesar) et le TDA (Alfa Aesar)) sont pesés avec la masse souhaitée et solubilisés chacun séparément dans de l'éthanol distillé au préalable. Comme nous l'avons mentionné précédemment, il nous est impossible d'utiliser le PMB directement synthétisé à cause de sa non solubilité dans des solvants compatibles avec le PDMS. Nous avons donc procédé par étape dans le but de réaliser une réaction organique et de synthétiser le PMB in-situ dans la microfluidique. Ce processus est en deux étapes (Figure 81). La première consiste, une fois la jonction ouverte et relaxée, à injecter le 4-ATP

et de le laisser s'adsorber le temps nécessaire sur les électrodes, temps déterminé par QCM et vu dans le chapitre suivant. La seconde étape consiste en l'injection du TDA et en la réaction in situ entre les deux réactifs. La réaction peut être suivie par mesure du courant en fonction du temps.

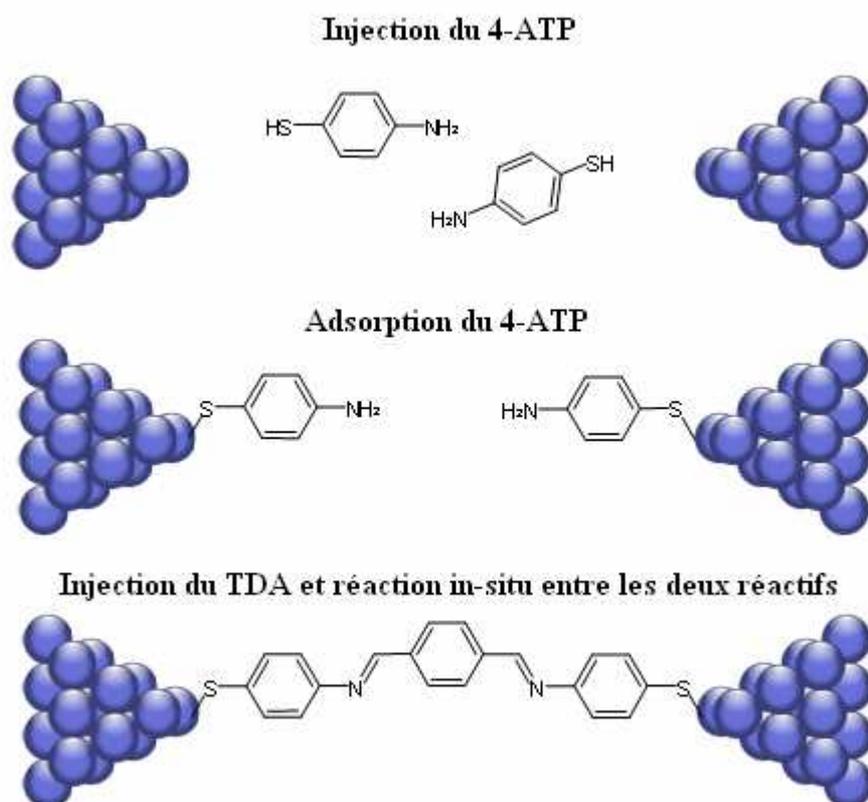


Figure 81 : Cas idéal de la formation d'une jonction moléculaire avec le PMB par réaction in situ

3 p-Benzoquinone-monoimines

3.1 Présentation

Les p-Benzoquinone-monoimines (pBQMI) (Figure 82) sont des molécules de type zwitterionique c'est-à-dire qu'elles possèdent un fort moment dipolaire intrinsèque. Elles présentent un cycle à six carbones avec deux groupements quinones ainsi que deux groupements imines.

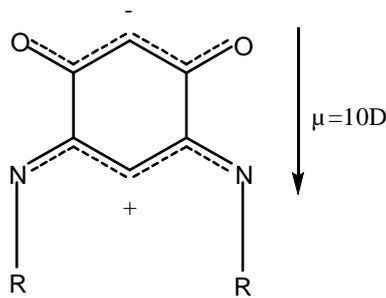


Figure 82 : Représentation d'une molécule de pBQMI

Le moment dipolaire provient de la présence de deux sites, l'un excédentaire et l'autre déficitaire en électrons. Ces sites sont dus aux délocalisations totales des charges négatives et positives sur des parties précises de la molécule (Figure 83).

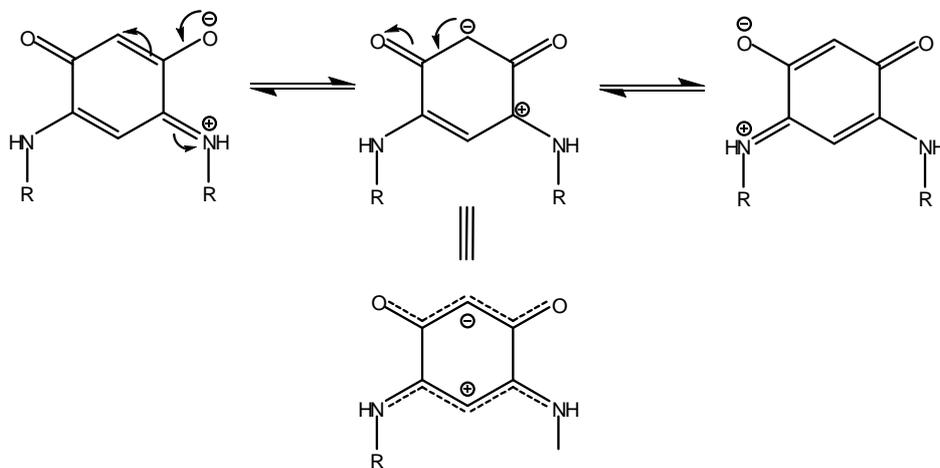


Figure 83 : Démonstration du caractère zwitterionique de la molécule

La molécule possède également deux groupements terminaux $-R$ liés aux groupements imines. Ces groupements peuvent être butyle (alkyle), benzyle, éther, thioéter, diol... Nous verrons cela ultérieurement mais le choix des groupements est très important car ils permettront à la molécule de plus ou moins bien s'adsorber sur une surface donnée et ils seront responsables d'une conductivité plus ou moins importante de la molécule.

Le moment dipolaire est de 10 Debye et la longueur de la molécule dépend des groupements terminaux qui lui sont attribués.

3.2 Choix de la molécule

De par leurs propriétés intéressantes, le moment dipolaire intrinsèque et la modulation des groupements terminaux, les pBQMI ont vivement attiré notre attention. Nous voulions étudier

des molécules qui jusque là n'ont pas été utilisées dans l'électronique moléculaire. Nous voulions en étudier le comportement lorsque celles-ci forment une jonction moléculaire. Nous avons aussi voulu voir l'influence des groupements terminaux sur la conductivité de la molécule.

Différents groupements terminaux ont été testés. Ceux qui ont attiré notre attention pour les caractérisations électriques finales sont les groupements butyle et benzyle (Figure 84). La justification de ce choix sera vue dans le chapitre suivant lors des études de surfaces.

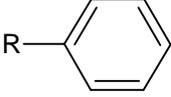
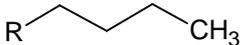
			
Benzyle	Butyle	Ether	Thioéther

Figure 84 : Illustration de groupements terminaux possibles pour un pBQMI

3.3 Préparation

Les pBQMI sont synthétisés dans le Laboratoire de Chimie de Coordination du Professeur Pierre Braunstein à Strasbourg (Institut de Chimie, UMR CNRS 7177). Yang et al¹⁴⁰ ont proposé un schéma réactionnel permettant d'expliquer la formation de pBQMI à partir d'amine primaire et du 4,6-diaminoresorcinol (composé **2**) (Figure 85).

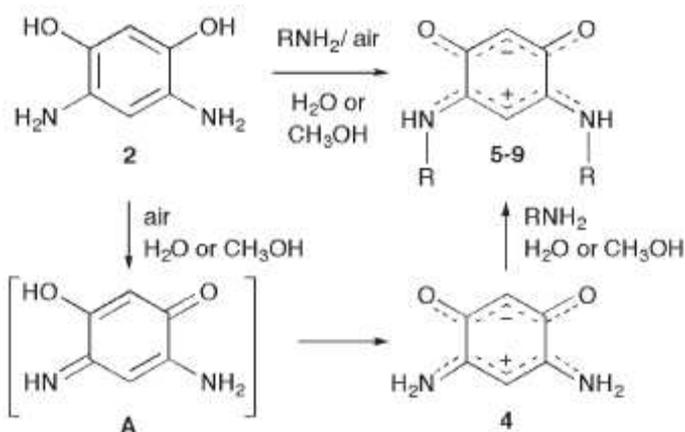


Figure 85 : Méthode générale de synthèse des zwitterions.

La réaction est réalisée généralement à température ambiante, en présence d'air et en utilisant l'éthanol ou l'eau comme solvant. En présence d'air, le diaminoresorcinol (composé **2**) est oxydé en composé **A**. Cet intermédiaire réactionnel n'est pas stable et conduit par prototropie

(déplacement d'un atome d'hydrogène au sein d'une même molécule, d'un atome vers un autre) au composé **4** appelé zwitterion parent. Enfin, les pBQMI fonctionnalisés sont obtenus par une réaction de transamination (produits **5-9**) à partir du zwitterion parent **4**. C'est lors de cette dernière étape que l'on choisit le type de groupement terminal que l'on veut attribuer à la molécule.

Les solides obtenus se présentent sous la forme de poudres de couleur rouge à pourpre.

3.4 Formation de la jonction moléculaire

Pour les pBQMI, nous avons utilisé leur propriété dipolaire. Après avoir solubilisé la masse voulue de pBQMI dans de l'éthanol distillé, la solution est injectée dans la microfluidique. Un champ électrique est ensuite créé par application d'un certain potentiel pendant un certain temps. Ceci a pour but d'orienter les molécules suivant leur moment dipolaire. Au final, la jonction peut être constituée de plusieurs molécules orientées suivant leur moment dipolaire et « collées » les unes aux autres par stacking (Figure 86).

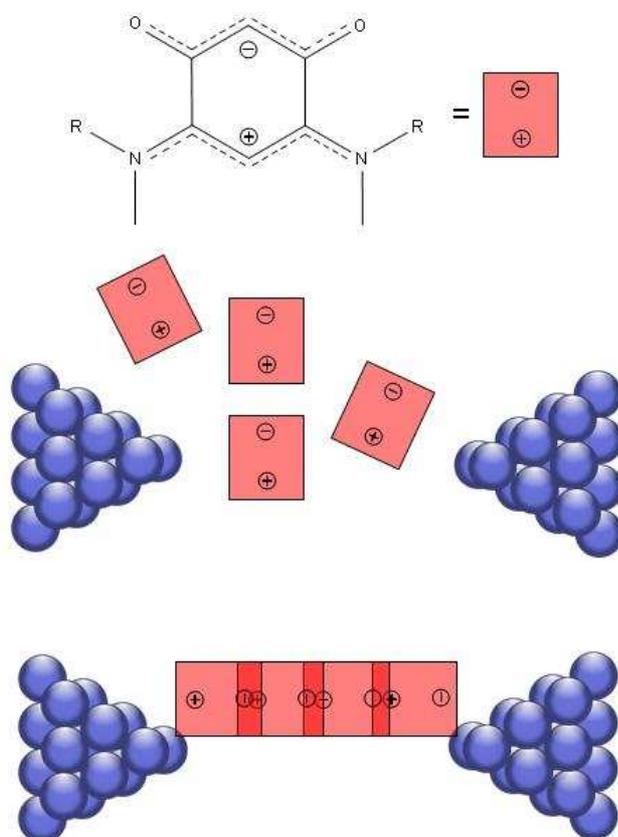


Figure 86 : Formation d'une jonction moléculaire avec un pBQMI

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donc pu détailler le procédé de fabrication d'un échantillon, procédé en plusieurs étapes faisant appel à des techniques de micro et nanofabrication tels que la lithographie optique et électronique et à une technique physicochimique, l'électrochimie. La pose de PDMS, polymère utilisé pour la microfluidique, nous permet de réaliser un système de « lab-on-chip ». Ce lab-on-chip permettra de faire l'électrodépôt mais aussi de pouvoir injecter les molécules et de procéder à leurs études grâce à l'utilisation d'un électromètre ultrasensible, d'un cryostat et d'un aimant tournant.

Trois molécules différentes ont été étudiées : un alcane composé uniquement de liaisons σ entre les carbones et étudié maintes fois dans la littérature, une molécule présentant une délocalisation totale de ses électrons Π sur toute sa longueur et enfin une molécule plus « exotique », possédant un fort moment dipolaire intrinsèque et des groupements terminaux modulables changeant les propriétés d'attache sur la surface ainsi que les propriétés de conduction.

Avant de procéder aux mesures de transport de courant, une étape importante a été nécessaire. Cette étape est la caractérisation de l'accroche des molécules sur la surface. En effet, il est important de savoir si les molécules que nous voulons étudier s'accrochent sur les surfaces d'étude. Ce sera l'objet du prochain chapitre que nous allons développer.

Chapitre trois :

**Etude de l'accroche des molécules sur des surfaces
d'or et de nickel**

Introduction

Ce troisième chapitre traitera de la caractérisation de l'accroche des molécules sur des surfaces d'or et de nickel. Il est important de pouvoir déterminer au préalable si les molécules que nous avons choisies s'adsorbent sur les surfaces utilisées pour les études de transport électrique. Pour cela deux techniques ont été principalement utilisées. La première est la microbalance à cristal de quartz qui a permis de caractériser l'accroche du 4-ATP sur la surface ainsi que la réaction in-situ entre les 4-ATP et le TDA. La seconde inclut différentes techniques spectroscopiques qui ont été utilisées pour la caractérisation des pBQMI. Les spectroscopies de photoémission et de photoémission inverse sont connues pour être de puissantes techniques de caractérisation d'adsorption de couches de molécules sur des substrats conducteurs¹¹⁹. Grâce à elles, nous aurons accès aux informations d'adsorption mais aussi de densité électronique. Ces études ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du professeur Dowben du département de physique et astronomie de Lincoln (Nebraska - Etats-Unis)

Ce chapitre sera structuré en trois parties. Nous donnerons en premier lieu un bref descriptif des différentes techniques utilisées, leurs principes théoriques et expérimentaux. Nous rendrons compte des résultats obtenus pour le composé formé par la réaction entre le 4-ATP et le TDA dans la seconde partie et pour les pBQMI dans la dernière partie.

Première partie : Techniques de caractérisation

1 Microbalance à cristal de quartz

La microbalance à cristal de quartz (MCQ) est un instrument de haute précision permettant de mesurer les variations de masse à la surface d'une électrode. Ces variations de masse peuvent être de l'ordre du $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. C'est donc une technique très utile pour pouvoir mesurer quantitativement l'adsorption de couches moléculaires. Cette méthode permet la réalisation de mesures dans des milieux variés, notamment les milieux liquides, directement compatibles avec les méthodologies qui seront utilisées pour connecter les molécules entre les électrodes. Les études de MCQ ont été réalisées dans les groupes ingénierie macromoléculaire aux interfaces et multicouches de polyélectrolytes de l'ICS en collaboration avec Fouzia Boulmedais, Pierre Schaaf et Olivier Félix

1.1 Principe de fonctionnement

1.1.1 Le cristal de quartz

La MCQ est un dispositif de mesure basé sur les propriétés piézoélectriques d'un cristal de quartz. Le quartz n'est pas le seul matériau présentant des propriétés piézoélectriques mais il présente de nombreux avantages qui font de lui le meilleur candidat pour des applications en MCQ : faible résistance à la propagation des ondes acoustiques, module de cisaillement élevé, obtention aisée d'une haute pureté et cristallinité du matériau, haute stabilité chimique.

L'application d'un champ électrique \vec{E} convenablement orienté va provoquer une déformation plastique de la lame de quartz. Si ce champ est alternatif et fixé à une fréquence appropriée, le quartz va se mettre à vibrer dans un mode de résonance mécanique. L'amplitude maximale de vibration est obtenue lorsque la fréquence est celle de résonance du quartz f_0 . Le mode de vibration en cisaillement d'épaisseur est le plus fréquemment utilisé. Il est illustré dans la Figure 87. De part et d'autre du plan nodal, les plans parallèles à la surface se déplacent en direction opposée¹⁴¹.

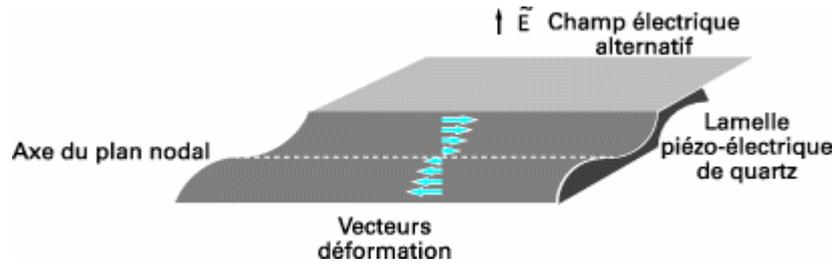


Figure 87 : Déformation d'une lame de quartz en mode de vibration en cisaillement d'épaisseur sous l'effet d'un champ électrique alternatif

1.1.2 Le résonateur

On désigne par résonateur une lame de quartz dont les deux faces sont recouvertes par un dépôt conducteur, les électrodes. Ces deux électrodes parallèles, permettent d'appliquer une différence de potentiel alternative qui maintient le quartz en mode de vibration.

Le comportement électromécanique d'un résonateur plongé dans une solution et sur lequel un film viscoélastique est présent sur l'une des électrodes peut être représenté par le schéma électrique de la Figure 88¹⁴².

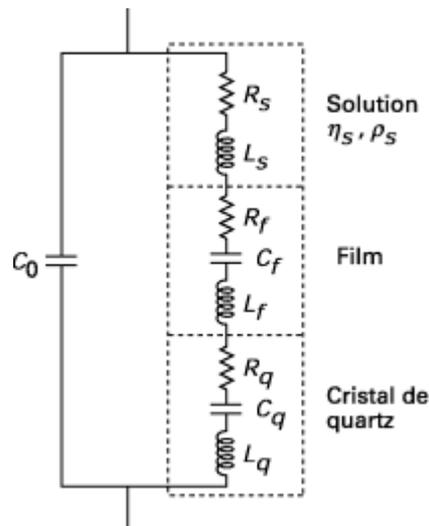


Figure 88 : Circuit électrique représentant le comportement électromécanique de la MCQ dans une solution en présence d'un dépôt viscoélastique à la surface d'une des électrodes.

Ce schéma comporte deux branches en parallèle formant un dipôle. La première branche est constituée par une capacité C_0 représentant la réponse diélectrique du quartz. La seconde branche traduit les propriétés électromécaniques du résonateur en contact avec un milieu donné. Un premier circuit $R_q L_q C_q$ traduit les propriétés électromécaniques du quartz. Le second circuit $R_f L_f C_f$ est dû à la réponse électrique d'un film viscoélastique en surface. La capacité C_f traduit le caractère viscoélastique de celui-ci tandis que l'inductance est due à la viscosité du dépôt. Dans le cas d'un film rigide, un dépôt métallique par exemple, le circuit

$RfLfCf$ se réduira à une résistance pure Rf . Enfin, le contact d'une des électrodes avec la solution de viscosité η_s et de masse volumique ρ_s se traduit par un circuit $RsLs$ en série sur la deuxième branche du circuit. Ce schéma équivalent se simplifie pour donner le schéma électrique de Butterworth-Van Dyke (BVD) présenté dans la Figure 89¹⁴¹.

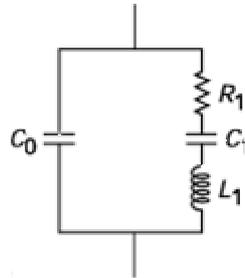


Figure 89 : Circuit électrique représentant le comportement électromécanique de la MCQ simplifié par le schéma de BVD

1.1.3 Relation de Sauerbrey

En 1959, Sauerbrey¹⁴³ développa le principe de l'utilisation de la MCQ pour la mesure de prise de masse. Il établit la loi reliant le changement de masse à la surface du quartz avec la différence de fréquence observée.

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \Delta m = -S \frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \frac{\Delta f_m}{N} = -C \Delta f_m$$

Avec :

Δm : la variation de masse (ng.cm^{-2})

Δf_m : la variation de la fréquence d'oscillation du quartz (Hz)

S : l'aire de l'électrode (en cm^2)

N : le rang de l'harmonique (avec $N = 1, 3, 5, 7, \dots$)

ρ_q : la masse volumique du quartz (en g.cm^{-3})

μ_q : son module de cisaillement (en $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Les termes constants peuvent se résumer en un seul terme C dont la valeur pour un quartz de fréquence de résonance fondamentale de 5MHz est $17.7\text{ng.Hz}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

Il est à noter que la MCQ apporte des informations sur un gain de masse par unité de surface (cm^2).

1.2 Dispositif de mesures

1.2.1 Le résonateur

Le résonateur d'une MCQ se présente sous la forme d'un disque de quartz de quelques centaines de micromètres d'épaisseur et recouvert d'un dépôt métallique sur ses deux faces afin de constituer les électrodes (Figure 90). L'électrode de la face arrière sert uniquement à mesurer la fréquence de résonance. Celle de la face avant, permet l'étude de la matière que l'on dépose à sa surface.



Figure 90 : Représentation d'un résonateur selon ces deux faces

Les dépôts métalliques sont généralement des couches d'or d'une centaine de nanomètres sur une couche d'accroche de quelques dizaines de nanomètres. Toutefois les constructeurs offrent de nos jours une diversité de matériaux disponibles pour l'électrode de la face avant. Ces matériaux peuvent être des composés métalliques et métalloïdes (Al, Au, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pd, Pt, Si, Ag, Ti, W, Zn), des composés inorganiques (ITO, ZnS, SiO₂, SiO, LiF, SnO₂, MgF₂, TiO₂) ou encore des composés organiques (Polyaniline, polystyrène, Téflon™, polyéthylène, polyméthylmétracrylate)¹⁴¹.

1.2.2 Appareillage

L'appareillage utilisé est un système commercial QCM-E4 de chez Q-Sense®. Il a l'avantage d'avoir quatre cellules indépendantes les unes des autres, ce qui permet de pouvoir monter quatre résonateurs en parallèle et de faire quatre études simultanées. Les cellules (Figure 91) sont des pièces hermétiques où sont disposées les résonateurs.



Figure 91 : Cellule utilisée pour une étude MCQ

Elles sont munies d'un système fluidique interne avec une entrée et une sortie afin de pouvoir soumettre la face avant du résonateur au fluide d'étude. Les résonateurs sont disposés sur des joints ce qui permet une étanchéité totale du système.

Les cellules sont reliées à un système de régulation de la température des solutions. Ce dispositif a une importance primordiale étant donné qu'une variation, même faible (au delà de $\pm 0.05^\circ\text{C}$), de température peut influencer sur la variation minimale de fréquence que l'on veut corrélérer au changement de masse. Le tout est relié à un ordinateur permettant de procéder aux acquisitions grâce à un logiciel approprié.

La QCM-E4 est également équipée d'un système électrochimique E-QCM. Ce système est composé d'un potentiostat piloté par ordinateur et d'une cellule électrochimique (Figure 92). Celle-ci possède le nécessaire pour relier CE, ER et W (contre électrode, électrode de référence et électrode de travail) de la cellule au potentiostat.

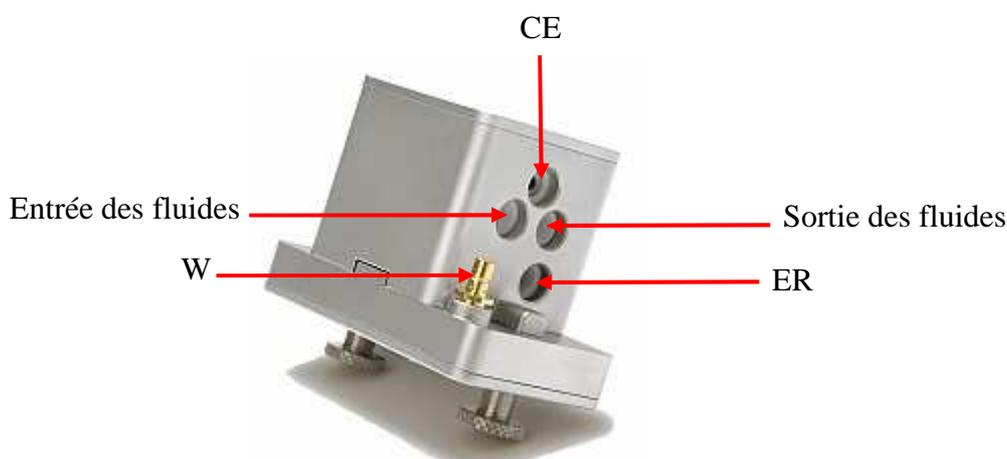


Figure 92 : Cellule utilisée pour une étude de E-QCM

Ce système permet les études sur une surface de nickel par l'intermédiaire de l'électrodépôt de nickel sur l'or.

1.3 Préparation et protocole

1.3.1 Préparation des résonateurs et des solutions

Avant de procéder aux études d'adsorption d'un composé sur une surface, quelques préparations préliminaires sont nécessaires. Les résonateurs sont d'abord nettoyés dans l'acétone puis l'éthanol pour enlever toute trace organique ou simplement soufflés sous flux d'azote afin de retirer toute poussière de la surface.

Pendant ce temps, les solutions d'étude peuvent être dégazées afin de minimiser le risque d'apparition d'une bulle d'air à la surface du résonateur, ce qui fausserait les données.

Les résonateurs sont ensuite disposés entre les joints des cellules et celles-ci sont fermées en prenant soin de ne pas écraser les résonateurs. On teste ensuite les résonateurs à vide afin de détecter un éventuel défaut de fabrication puis on injecte un solvant afin de voir si l'étanchéité du système est respectée. Le solvant injecté est généralement celui que l'on utilise pour solubiliser la matière à étudier.

1.3.2 Protocole d'étude

Une fois ces préliminaires effectués, l'étude peut commencer. Une étude de MCQ est un processus en plusieurs étapes.

1. Acquisition avec le solvant seul afin de stabiliser le système. Cette stabilisation dépend de la thermalisation du système et du résonateur.

2. Injection de la matière étudiée. Cette injection va entraîner une diminution de Δf qui se stabilisera au bout d'un certain temps. Une nouvelle injection peut de nouveau se faire afin de voir si l'adsorption est totale ou pas.

3. Rinçage du résonateur avec le solvant. La matière qui ne s'était pas chimisorbée est éliminée de la surface. Une augmentation de Δf est alors observée. Le rinçage se fait jusqu'à ce que Δf reste constant. L'étude peut éventuellement s'arrêter à cette étape

4. Injection d'une nouvelle matière afin de voir l'interaction avec la première.

5. Rinçage suivant le même protocole que l'étape 3.

Les étapes 4 et 5 peuvent être répétées autant de fois qu'il est nécessaire si plusieurs interactions avec différentes matières sont étudiées.

Dans notre cas, plusieurs résonateurs ont été mis en parallèle. Ceci permet de faire plusieurs études différentes ou de répéter plusieurs fois la même étude pour voir la reproductibilité.

1.4 Interprétation des graphiques

Les acquisitions de MCQ permettent de suivre la variation de fréquence (Δf) en fonction du temps. Il est aussi possible de suivre la variation de la dissipation en fonction du temps. Celle-ci donne des informations sur les propriétés structurales des couches adsorbées telle que la viscosité.

Par la relation de Sauerbrey vue ci-dessus (équation (6)), il est ensuite possible de convertir la variation de fréquence observée en fonction du temps en variation de masse. Une variation de fréquence négative indique un gain de masse à la surface du résonateur et à l'inverse, une variation positive indique que de la matière s'est « décrochée » de la surface. Pour déterminer la variation de fréquence finale, il faut considérer les signaux stables d'avant injection et d'après rinçage et mesurer la différence entre les deux signaux.

Lors d'une acquisition de MCQ, il est possible de choisir le nombre d'harmoniques que l'on souhaite enregistrer. Pour le modèle de QCM-E4, il est possible d'enregistrer la fondamentale ainsi que les 3, 5, 7, 9, 11 et 13^{ème} harmoniques. Ces harmoniques sont intrinsèques au cristal de quartz. L'excitation électrique du cristal entraîne son oscillation à sa fréquence de résonance (fondamentale) ainsi qu'aux fréquences harmoniques qui sont des multiples entiers de la fondamentale. On remarque cependant que pour la MCQ, seules les harmoniques impaires sont enregistrées car elles sont les seules à pouvoir être excitées par un champ électrique. La différence entre chaque harmonique est la distance sondée par rapport à la surface. Plus l'harmonique sera élevée, plus la distance sondée par rapport au support sera importante. De ce fait, toutes ne sont pas forcément à considérer lors de l'exploitation des graphiques. En effet, avec les harmoniques basses, le piégeage de l'énergie est insuffisant, tandis que pour les harmoniques élevées, les bandes latérales anharmoniques interfèrent avec la fréquence fondamentale¹⁴⁴. Pour la plupart de nos expériences, nous avons pris en compte la 7^{ème} harmonique.

1.5 Préparation des résonateurs en nickel

Les études sur une surface de nickel se sont faites en deux parties : l'électrodépôt de nickel sur l'or du résonateur puis les études d'adsorption. Nous aurions pu partir directement d'un résonateur recouvert de nickel mais deux principales raisons ont fait opter pour l'électrodépôt de nickel sur l'or. Le prix des résonateurs de nickel est d'une part assez élevé et surtout, nous voulions nous mettre dans nos conditions expérimentales c'est-à-dire le dépôt électrochimique avant l'étude de molécules.

1.5.1 Dispositif expérimental

La cellule utilisée pour cette expérience est celle pour l'E-QCM (Figure 92). Comme vu dans le paragraphe 1.2.2, cette cellule est constituée d'une partie intérieure centrale semblable à une cellule normale. La différence réside dans le fait qu'en face du résonateur, se trouve la CE en platine. Cette CE est un disque de platine d'environ 1,5cm de diamètre. La ER a posé plus de problèmes car c'est une électrode en Ag/AgCl intégrée au système. Ne pouvant disposer d'une électrode en Ag/AgCl au sein de notre microfluidique, il a été choisi de ne pas brancher cette ER et, au niveau du potentiostat, de court-circuiter ER et CE avec la CE en platine afin de se rapprocher le plus possible de notre dispositif expérimental. D'un point de vue contrôle électrochimique, le court-circuitage ER-CE n'est pas idéal, mais il permet tout de même de procéder au dépôt d'un métal sur une surface, ce que nous cherchions à faire.

1.5.2 Détermination du potentiel de dépôt

Afin de déterminer le potentiel optimal d'électrodépôt, des voltamétries cycliques (VC) ont été réalisées. Pour ces VC, les électrodes utilisées sont une électrode commerciale d'or pour la W, une électrode de platine pour la ER qui a été court-circuitée avec la CE. Une des VC obtenues est représentée Figure 93. A partir de ce graphique, on peut estimer la valeur du potentiel où il y aura croissance du nickel sur l'or. Cette valeur correspond à celle du pic de réduction du nickel et se situe environ à -2,20V. Cependant, il faut savoir que le dépôt de nickel commence dès l'inflexion de la courbe (flèche rouge). Mais en se situant au pic de réduction, le dépôt effectif de nickel sur l'or peut être assuré.

C'est à ce potentiel que le dépôt de nickel a été initialement réalisé sur la surface du résonateur.

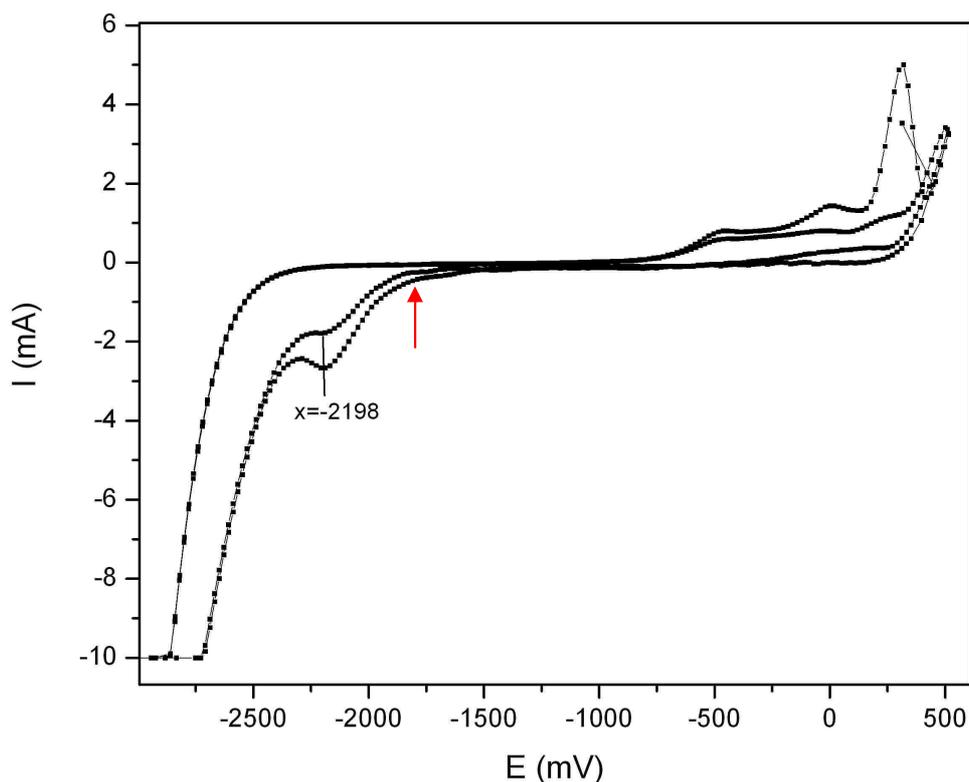


Figure 93 : Voltamétrie cyclique d'une solution commerciale de nickel dans le but d'estimer la valeur du potentiel de croissance du nickel sur l'or.

1.5.3 Protocole expérimental

Pour déposer le nickel sur le résonateur d'or, le protocole expérimental est le suivant.

1. Dégazage préalable sous azote pendant une demi-heure environ de la solution de nickel.
2. Stabilisation du résonateur d'or sous eau puis, une fois la stabilisation optimisée, injection de la solution de nickel et stabilisation du résonateur.
3. Application du potentiel d'électrodépôt du nickel. La différence de fréquence décroît de façon logarithmique
4. Lorsque le signal commence à devenir stable, application d'un potentiel supérieur jusqu'à stabilisation totale du signal.
5. Rinçage à l'éthanol sous potentiel variable jusqu'à stabilisation et mise sous milieu organique. Par la suite, l'injection d'éthanol s'est faite sans potentiel car il s'est avéré que l'application ou non d'un potentiel ne changeait rien dans la stabilisation du signal sous éthanol.

1.5.4 Caractérisation du dépôt par MCQ

Les premiers dépôts ont été faits à une valeur de potentiel de $-2,20\text{V}$. La Figure 94 illustre l'étape de dépôt du nickel.

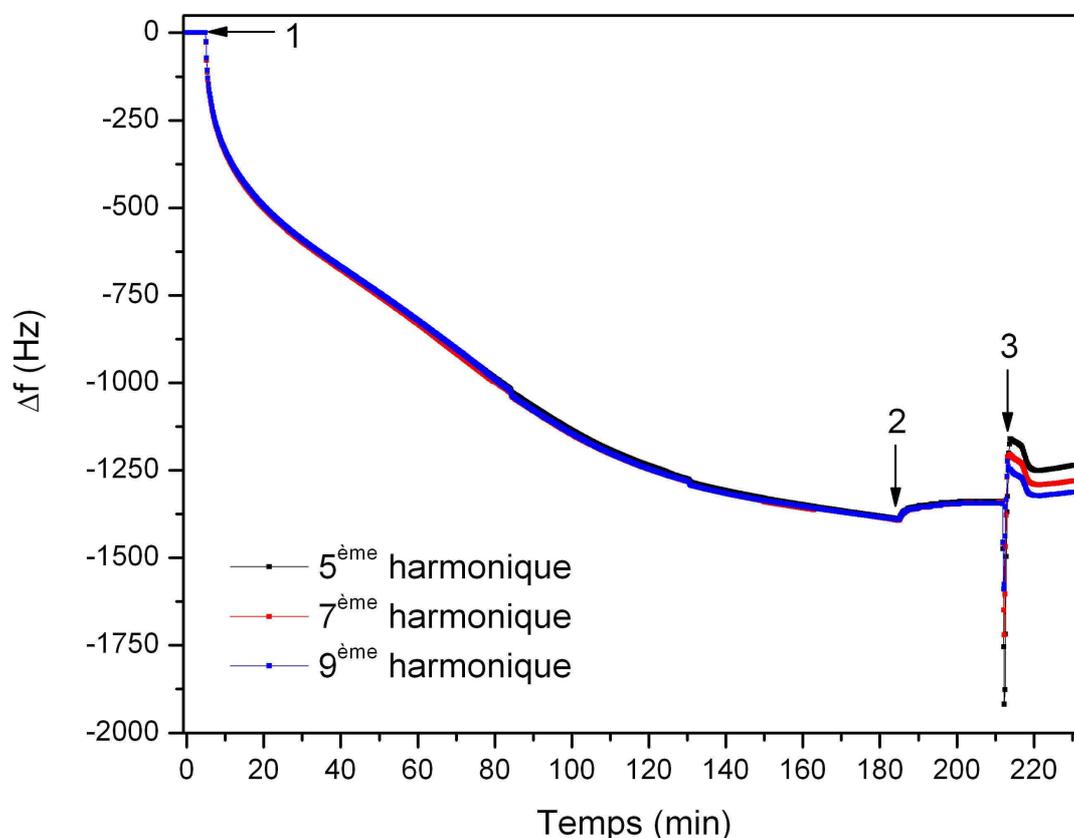


Figure 94 : Graphique MCQ de l'électrodépôt de nickel pour un potentiel de dépôt de $-2,20\text{V}$. 1 renvoie à l'application du potentiel d'électrodépôt, 2 renvoie à la recherche du potentiel de stabilité et 3 renvoie à l'injection de l'éthanol

Lors de l'application du potentiel (Figure 94 : 1), on observe une décroissance rapide et importante du Δf qui se stabilise lentement. Après trois heures de dépôt (correspondant au début de la stabilisation du signal), le potentiel de stabilité du nickel est recherché (Figure 94 : 2). Une recherche par tâtonnement a donné un potentiel de stabilité de $-2,05\text{V}$, soit une valeur très proche du potentiel de dépôt. Une fois la stabilité obtenue, l'éthanol a été injecté (Figure 94 : 3) sous le potentiel de $-2,05\text{V}$. On peut voir à ce moment là une dissociation des harmoniques. Ceci est dû au changement de milieu. En effet, la surface du résonateur voit passer un milieu aqueux conducteur dont la viscosité est proche de celle de l'eau (1 mPi) à un milieu organique isolant plus visqueux ($1,2\text{ mPi}$). Ce changement de milieu a également provoqué, lors de certaines expériences, la perte totale des harmoniques.

La masse de nickel déposée est estimée à $196,275\mu\text{g.cm}^{-2}$ à partir de la 7^{ème} harmonique. On peut également déterminer l'épaisseur de nickel déposée correspondante par la relation :

$$t = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (7)$$

Avec

t : l'épaisseur de la couche déposée (cm)

Δm : la variation de masse (ng.cm^{-2})

ρ : la masse volumique du nickel ($8.902.10^9 \text{ ng.cm}^{-3}$)

On trouve alors $t=221\text{nm}$. La masse et l'épaisseur sont relativement importantes, c'est pourquoi, il a été choisi ensuite de procéder à l'électrodépôt à un potentiel plus faible en valeur absolue mais restant cependant supérieur (en valeur absolue) au potentiel de stabilité.

Le dépôt suivant a été effectué à un potentiel de $-2,15\text{V}$ (Figure 95).

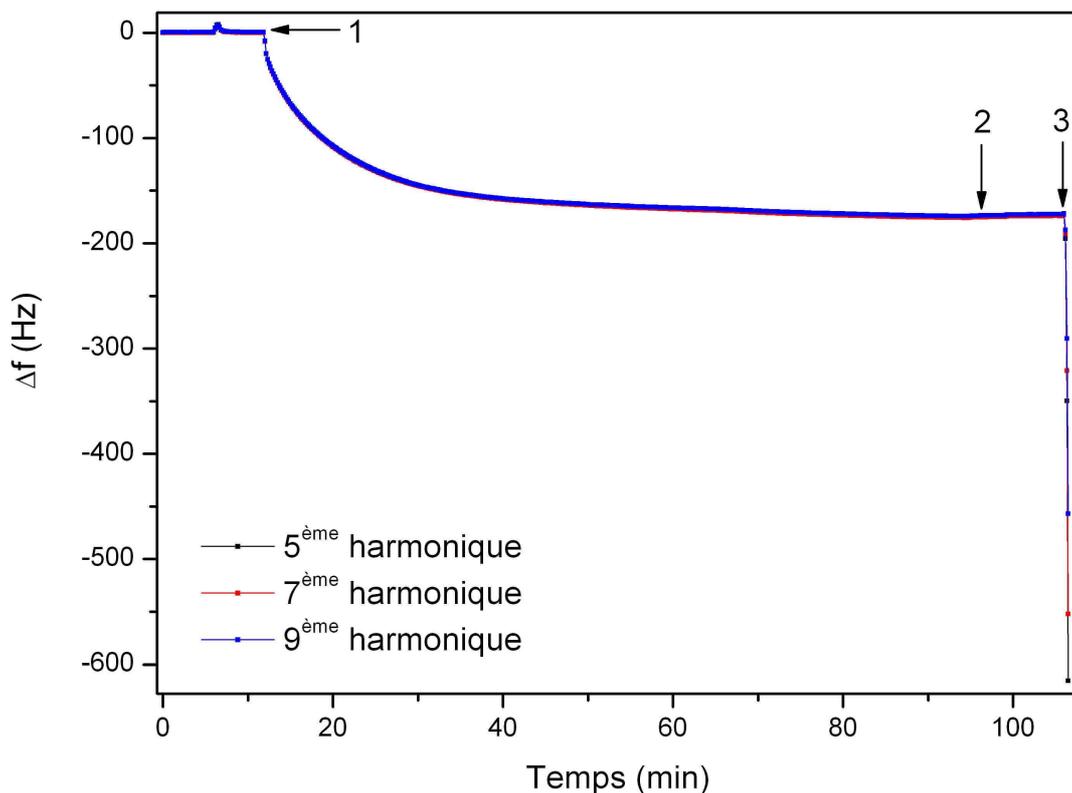


Figure 95 : Graphique MCQ de l'électrodépôt de nickel pour un potentiel de dépôt de $-2,15\text{V}$. 1 renvoie à l'application du potentiel d'électrodépôt, 2 renvoie à la recherche du potentiel de stabilité et 3 renvoie à l'injection de l'éthanol

La décroissance est également de type logarithmique mais cette fois-ci, on peut observer que le Δf est presque dix fois moins important qu'avec un potentiel de dépôt de $-2,20\text{V}$. Le potentiel de stabilisation obtenu est ici de $-2,025\text{V}$. On peut remarquer ici la perte de toutes

les harmoniques lors du rinçage à l'éthanol. La majeure partie des études a été réalisée avec ce potentiel de dépôt. A partir de la 7^{ème} harmonique, on peut déterminer une masse de nickel déposée de $3,05\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une épaisseur de dépôt de 3,5nm.

On peut observer en comparant les masses et les épaisseurs que l'application d'un potentiel inférieur de 50mV en valeur absolue a provoqué le dépôt d'une masse et l'épaisseur d'une couche de nickel 65 fois moins importante.

L'optimisation du dépôt de nickel a occupé la majeure partie du travail de caractérisation sur le nickel. Une fois le dépôt effectué, l'autre partie critique de l'étude fut la stabilisation du signal sous éthanol. Celle-ci a été la plupart du temps relativement difficile. Au départ, elle se faisait sous tension et on cherchait le potentiel optimal. Par la suite on a pu s'apercevoir que l'application d'un potentiel n'avait aucune influence. C'est pour cela que l'injection d'éthanol lors de la plupart des expériences correspond à l'arrêt de la consigne de voltage du potentiostat. Lors de la stabilisation du signal sous éthanol avant les études d'adsorption des molécules, l'injection d'éthanol entraînait souvent une augmentation du Δf , probablement due à l'arrachement d'atomes de nickel de la surface.

2 Techniques spectroscopiques

Les techniques, spectroscopie de photoémission de rayons-X (SPX), spectroscopie de photoémission ultraviolette (SPU) et spectroscopie de photoémission inverse (SPI) ont été utilisées pour caractériser l'adsorption des pBQMI sur une surface d'or (SPX, SPU, SPI) et la densité d'états électroniques de ces molécules (SPU, SPI) afin de déterminer lesquelles présentent le caractère conducteur le plus intéressant vis-à-vis de l'électronique moléculaire.

Ce sont des techniques microscopiques d'étude des structures électroniques de la surface d'un échantillon et de l'interface entre deux films différents, si le film supérieur est suffisamment fin pour laisser pénétrer les photoélectrons élastiquement. Par photoélectrons, il faut comprendre ici, les électrons photoémis par SPU et SPX et les électrons incidents en SPI. La sensibilité de surface de ces techniques provient du libre parcours moyen très limité des photoélectrons. Ce libre parcours moyen ne dépasse pas quelques nm pour la plupart des matériaux et est particulièrement limité (typiquement 1nm) pour la SPI.

La SPX donne des informations sur la liaison se formant entre la molécule et l'or, la SPU sur les états électroniques occupés et la SPI sur les états électroniques vacants¹¹⁹.

2.1 Spectroscopies de photoémission de rayons-X et ultraviolette (SPX et SPU)

2.1.1 Principe des techniques

La spectroscopie de photoémission est une méthode standard pour sonder la structure électronique à la surface des matériaux. Un photon est envoyé sur la surface de l'échantillon et, par effet photoélectrique, un électron est libéré, s'échappant dans les niveaux de vide. La profondeur d'extraction des électrons est seulement de quelques Å dans les métaux^{145,146,147,148}, ce qui fait de la technique de photoémission un bon candidat pour l'étude des structures électroniques à la surface des échantillons.

En détectant l'énergie cinétique des électrons excités extraits hors de l'échantillon par la lumière incidente, il est possible d'avoir des informations sur les états électroniques occupés à l'intérieur du matériau. L'étude de l'intensité du signal en fonction de l'énergie des particules émises permet d'obtenir une information sur la densité d'états.

Selon la loi de conservation de l'énergie, le processus de photoémission peut être exprimé comme :

$$h\nu + E_n = E_k + E_{n-1} \quad (8)$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon incident, E_n l'énergie totale d'un système à n électrons avant la photoémission, E_k l'énergie cinétique des électrons extraits et E_{n-1} l'énergie des $n-1$ électrons restant dans le matériau après la photoémission.

L'énergie de liaison E_B , qui correspond à la position du pic sur le spectre de photoémission est défini comme :

$$E_B = E_n - E_{n-1} = E_k - h\nu \quad (9)$$

L'énergie de liaison peut être mesurée expérimentalement par le terme $E_k - h\nu$. Dans les métaux et les semiconducteurs, l'énergie du niveau de Fermi E_F est souvent utilisée comme la référence de l'énergie nulle pour l'énergie de liaison E_B alors que l'énergie cinétique E_k est mesurée en fonction de l'énergie du niveau de vide E_V qui correspond au seuil à partir duquel un électron peut s'extraire de l'échantillon. Il existe une barrière énergétique entre le niveau de vide et l'énergie de Fermi qui est définie comme le travail d'extraction $\Phi = E_V - E_F$. Ce travail d'extraction correspond physiquement à l'énergie minimum qu'il faut fournir au

système pour pouvoir arracher un électron. Si le niveau nul de l'énergie est défini comme le niveau de Fermi, l'énergie de liaison peut alors se réécrire :

$$E_B = E_k + \Phi - h\nu \quad (10)$$

Cette équation peut s'illustrer avec le diagramme suivant (Figure 96) :

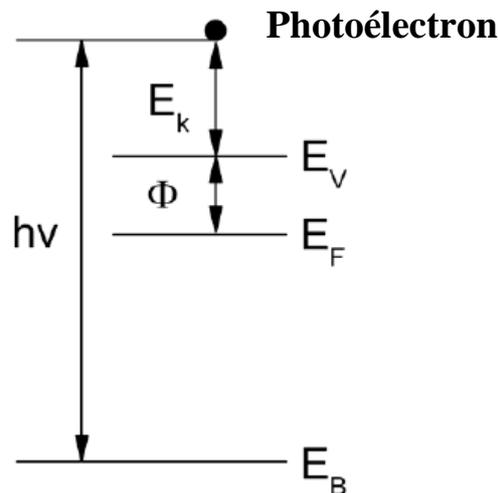


Figure 96 : Diagramme d'énergie mettant en relation l'énergie de liaison E_B , le niveau de Fermi E_F , le niveau de vide E_V , l'énergie cinétique d'un photoélectron E_k , le travail d'extraction Φ et l'énergie d'un photon $h\nu$

2.1.2 Appareillage

Les expériences de photoémission (Figure 97) requièrent une source lumineuse (UV, rayon X (RX), lumière synchrotron) pour exciter les électrons dans l'échantillon et des détecteurs (analyseur de l'énergie des électrons) pour la mesure de l'électron photoémis. Ces expériences sont disposées dans des enceintes UHV (Ultra Haut Vide) afin d'une part, maintenir une certaine propreté de la surface des échantillons à étudier et d'autre part permettre le voyage des électrons du canon à l'échantillon ou de l'échantillon au détecteur à cause de leur libre parcours moyen très limité dans la matière condensée¹¹⁹.

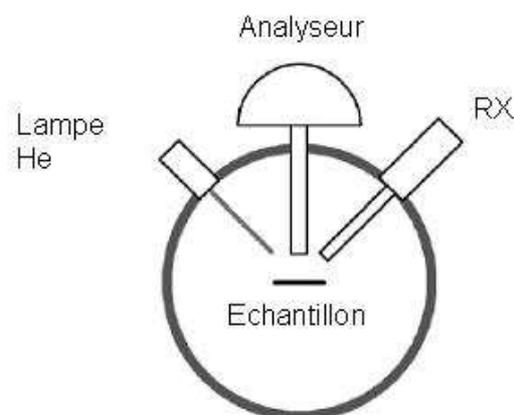


Figure 97 : Illustration d'un dispositif expérimental de photoémission

Lampe He : Utilisée pour l'émission de lumière UV. De l'hélium gazeux ultra pur est introduit dans la lampe et ionisé par une forte tension ($>5\text{kV}$). Les électrons libres, accélérés par le champ électrique dans la lampe entrent en collision avec les atomes d'hélium gazeux provoquant l'émission de lumière.

Rayons-X : Utilisé pour l'émission RX. Un faisceau d'électrons à haute énergie circule dans un anneau de stockage des électrons comprenant lignes droites et aimants courbes. Lorsque le faisceau d'électrons passe au travers de l'aimant, il change sa trajectoire et produit le spectre électromagnétique entier, de l'infrarouge au rayon X. Ce dispositif est utilisé en synchrotron ou avec un appareillage spécial pour la SPX.

Analyseur : Sert à détecter les électrons à chaque énergie cinétique. L'analyseur utilisé est un spectromètre d'électrons hémisphérique. Il consiste en une lentille à électrons, un analyseur d'énergie des électrons hémisphériques et d'un système de détection. L'énergie détectée est l'énergie cinétique des électrons capables de passer au travers de l'analyseur.

La SPX utilise une source de rayons X avec une anode en magnésium ($h\nu=1253,6\text{eV}$) pour sonder les niveaux de cœur. Les électrons extraits de l'échantillon sont détectés par l'analyseur par leur énergie cinétique E_k . La SPU, quant à elle utilise de la lumière UV générée par une lampe à Hélium (He I 21.1eV) ou de la lumière synchrotron (moins de 100eV) afin de sonder les états électroniques occupés de la bande de valence. Les électrons extraits de l'échantillon sont détectés par le même analyseur que pour la SPX.

2.2 Spectroscopie de photoémission inverse (SPI)

2.2.1 Principe de la technique

La spectroscopie de photoémission inverse est une technique complémentaire des deux autres permettant d'étudier les états électroniques vacants^{149,150}. La différence par rapport à la SPX et la SPU est que pour la SPI, des électrons, en entrant en collision avec le matériau vont extraire des photons qui seront détectés. Le processus de photoémission conduit à la vacance d'un électron au sein du matériau et donc à la formation d'un trou. Les électrons incidents avec une énergie cinétique variable occupent les états vacants au dessus du niveau de Fermi dans l'échantillon qui émet alors des photons. Le détecteur Geiger-Müller détecte seulement les photons d'énergie fixe de $9,7 \pm 0,4 \text{ eV}$. Les différents états inoccupés (avec l'énergie de liaison E_B) au dessus de l'énergie de Fermi sont détectés en variant l'énergie cinétique des électrons incidents. L'énergie cinétique étant mesurée à partir du niveau de vide E_V et l'énergie de liaison à partir de niveau de Fermi E_F , l'équation (10) peut donc également s'appliquer à la SPI.

2.2.2 Appareillage

La photoémission inverse (Figure 98) requiert un canon à électrons comme source d'électrons incidents et un détecteur Geiger-Müller pour la mesure des photons émis. Comme pour la SPX et la SPU, les expériences de SPI nécessitent l'utilisation d'un bâti UHV.

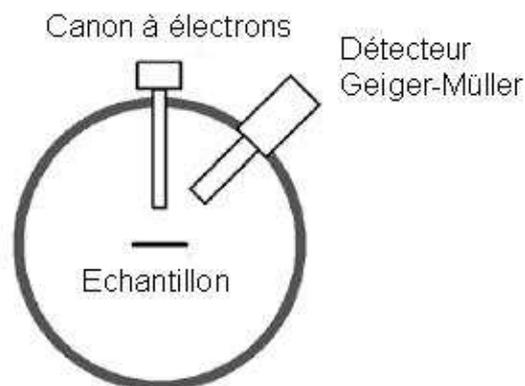


Figure 98 : Illustration d'un dispositif expérimental de photoémission inverse

Canon à électrons : Fournit un faisceau d'électrons avec une énergie cinétique définie. Les électrons sont émis par une cathode en oxyde de baryum et sont ensuite sélectionnés énergétiquement et guidés vers l'échantillon par des lentilles électrostatiques.

Détecteur Geiger-Müller : Utilisé pour détecter les photons. Le détecteur utilise l'ionisation d'un gaz d'iode pour détecter les photons. Les photons UV entrent dans le détecteur au travers d'une vitre en CaF_2 et vont ioniser l'iode gazeux à un certain potentiel d'ionisation. Les électrons ainsi libérés vont être collectés par un dispositif électronique simulant le pulse d'un photon. La combinaison de la vitre et de l'iode gazeux agit comme un filtre passe bande, le dispositif ne détecte donc que les photons à une valeur fixe (ici $9,7 \pm 0,4 \text{eV}$).

2.3 Préparation des échantillons

2.3.1 Substrat

Le substrat utilisé pour les études est un morceau de Si (111) recouvert d'or. Une première couche d'accroche de chrome a d'abord été évaporée (5nm), suivie de 45nm d'or afin d'obtenir le substrat final. Le substrat est ensuite coupé en morceaux d'environ $1 \times 1 \text{cm}^2$. Les morceaux sont nettoyés à l'acétone et à l'éthanol ou soufflés sous azote.

2.3.2 Fonctionnalisation

Les différentes pBQMI étudiées sont dissoutes dans du dichlorométhane avec une concentration d'environ 0,8mM. Un peu de solution est versé dans un pilulier et les substrats sont plongés dans les solutions pendant une nuit (ce qui donne une fonctionnalisation durant de 12 à 16 heures). Le lendemain, l'excès de molécules qui ne se sont pas liées à l'or est lavé dans le dichlorométhane. Des cycles de lavages successifs ont été utilisés comme technique simple pour diminuer l'épaisseur du film. Les substrats sont ensuite séchés sous azote, puis sont disposés dans des tubes et stockés dans des poches sous azote afin d'être envoyés au département de physique et astronomie de Lincoln (Nebraska-Etats-Unis) dans les meilleures conditions.

Nous allons maintenant passer à la caractérisation des molécules. Nous commencerons par l'étude de l'adsorption du 4-ATP et de sa réaction in-situ avec le TDA. Nous présenterons ensuite les travaux qui ont été réalisés sur les pBQMI avec l'étude principale par spectroscopie puis la confirmation par MCQ.

Deuxième partie : Etude de l'adsorption du 4-ATP et de la réaction in situ entre le 4-ATP et le TDA

1 Etude sur l'or

Ces études de MCQ viennent compléter celles réalisées par Choi et al¹⁰⁷. Cet article évoque l'étude de plusieurs itérations de cette réaction avec différentes techniques telles que l'infrarouge, l'ellipsométrie, l'ultraviolet... Nous avons porté notre choix sur la MCQ car cette technique était à notre disposition et permettait d'amener une étude nouvelle et rarement utilisée dans le domaine. En validant la MCQ pour ces molécules, nous pouvons l'utiliser pour l'étude des autres molécules.

Pour étudier l'accroche du PMB sur l'or, nous avons procédé comme décrit dans le chapitre II. Le 4-ATP est d'abord injecté sur le résonateur d'or jusqu'à adsorption totale sur la surface, afin de déterminer la cinétique d'adsorption de cette molécule sur une surface d'or. Ensuite, le 4-ATP est rincé à l'éthanol afin que les molécules physisorbées soient éliminées et le TDA est injecté à son tour. Le système est laissé à une évolution naturelle afin de déterminer la cinétique de réaction in situ entre le 4-ATP et le TDA. L'étude a été menée à trois concentrations différentes afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du 4-ATP et sur la réaction entre les deux réactifs.

Dans un premier temps, les résultats expérimentaux obtenus seront présentés, puis un modèle géométrique sera établi afin de déterminer pour quelle concentration les données expérimentales se rapprochent le plus des données géométriques obtenues.

1.1 Partie expérimentale

Trois expériences ont été menées en parallèle. Un paramètre est resté constant : la surface d'or. Le paramètre variable est la concentration des solutions. Le 4-ATP et le TDA ont été pesés et solubilisés dans l'éthanol.

Tableau 7 : Paramètres de concentration des réactifs en fonction du résonateur

Résonateur	Concentration 4-ATP	Concentration TDA
1	1mM	1mM
2	4mM	4mM
3	10mM	10mM

Pour les trois résonateurs, les injections ont eu lieu à chaque fois aux mêmes moments.

La présentation et l'interprétation des graphiques se feront pour une des trois concentrations (1mM). Un aperçu global de l'étude sera d'abord donné ainsi que deux agrandissements. L'un concernant l'adsorption et le rinçage du 4-ATP puis l'injection du TDA et un autre concernant la fin de réaction entre les deux réactifs et le rinçage du TDA. A partir de ces graphiques, la masse de 4-ATP adsorbée et celle de TDA ayant réagi pourront être déterminées grâce à la relation de Sauerbrey (équation (6)). Les cinétiques d'adsorption du 4-ATP et de réaction entre les deux réactifs seront également données.

La Figure 99 donne une vue globale de l'expérience dans laquelle est visible l'ensemble des injections et des rinçages. L'expérience s'est déroulée sur une vingtaine d'heures. Une décroissance du Δf est observable pour l'adsorption du 4-ATP comme pour la réaction in-situ. Cela signifie qu'il y a eu un gain de masse à la surface du résonateur. Les injections de produits ne se font pas en continu. Un certain volume est injecté (typiquement entre 0,6ml et 1,2ml) et le système est laissé à son évolution naturelle. Les zones colorées indiquent à quel produit est soumis le résonateur, l'injection ayant lieu au début de ces zones.

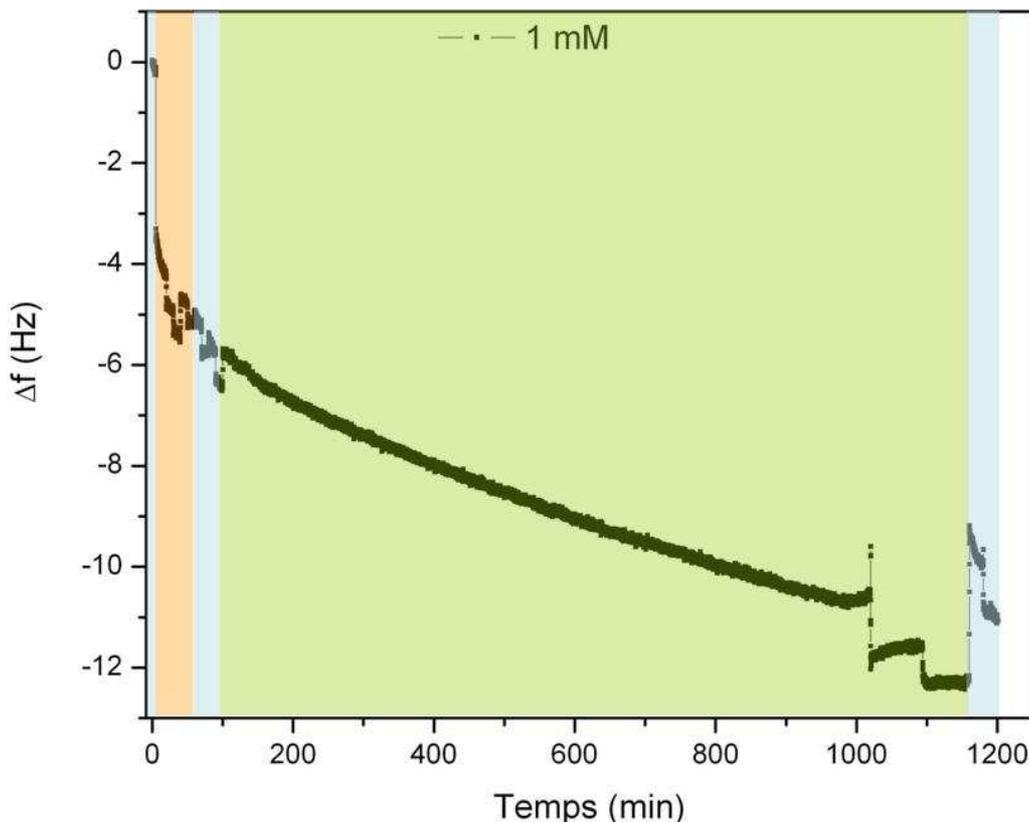


Figure 99 : Graphique MCQ globale de l'étude d'adsorption du 4-ATP et de la réaction in-situ 4-ATP-TDA pour la concentration de 1mM. Zone bleue : éthanol, zone orange : 4-ATP et zone verte : TDA

La Figure 100 est l'agrandissement de la phase d'adsorption du 4-ATP.

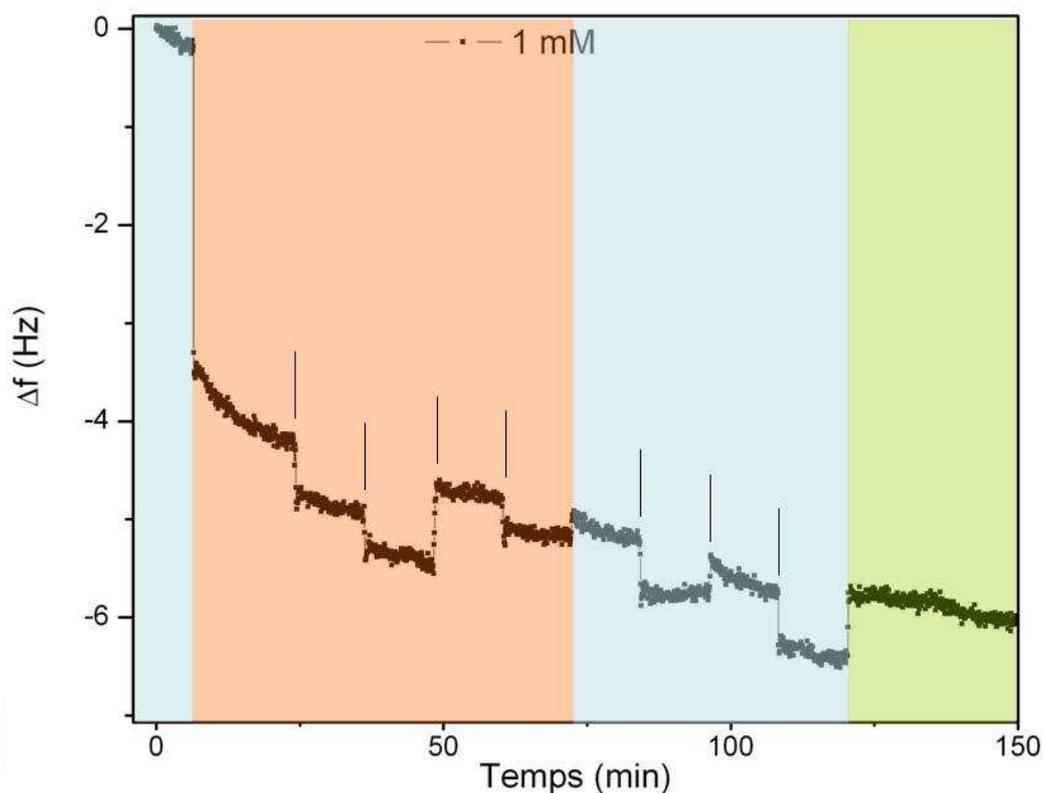


Figure 100 : Agrandissement de la zone d'adsorption du 4-ATP et de l'injection du TDA. Zone bleue : éthanol, zone orange : 4-ATP et zone verte : TDA. Les barres verticales correspondent aux injections additionnelles de produits.

La molécule est injectée une première fois après la stabilisation à l'éthanol, puis quatre autres fois afin de voir si l'adsorption était totale. Le système est ensuite rincé plusieurs fois à l'éthanol jusqu'à ce que plus aucune variation de la fréquence ne soit observée. La masse de molécules adsorbées par unité de surface peut alors être déterminée.

Dès que le rinçage à l'éthanol donne un signal stable, l'injection de TDA peut avoir lieu pour l'étude de la réaction in-situ entre les deux réactifs.

La Figure 101 est un agrandissement de la fin de réaction entre les deux réactifs.

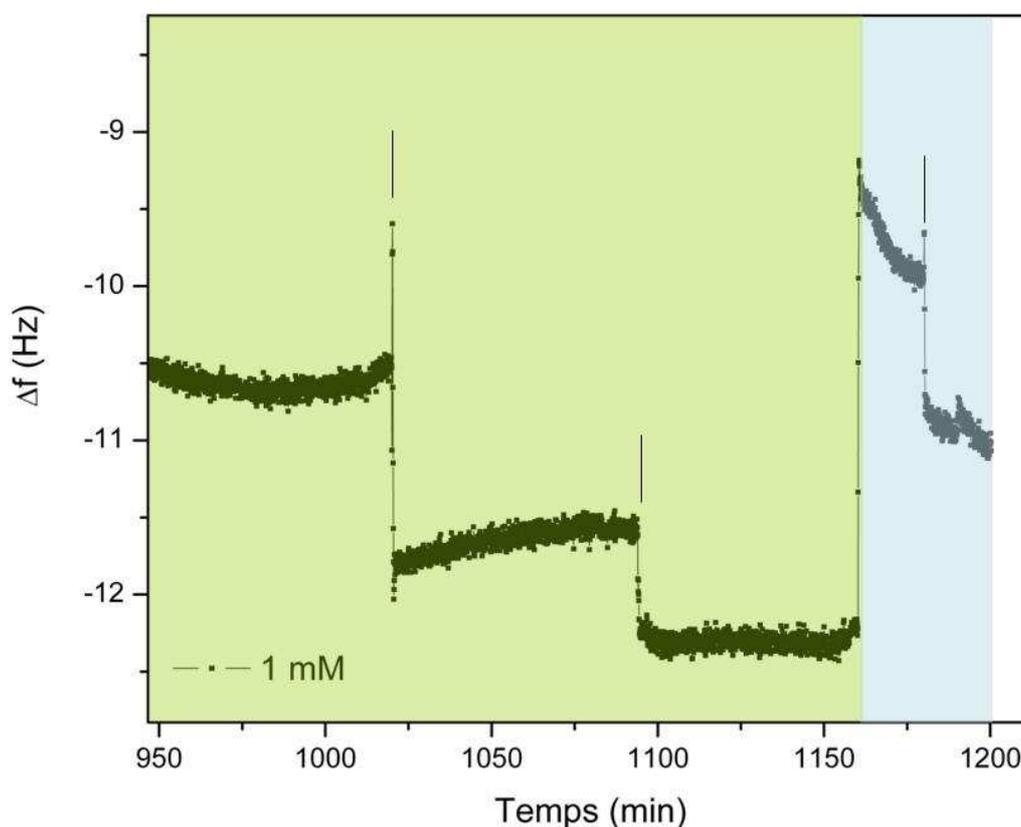


Figure 101 : Agrandissement de la fin de l'étude avec la masse totale de produit adsorbé. Zone bleue : éthanol et zone verte : TDA. Les barres verticales correspondent aux injections additionnelles de produits.

Deux nouvelles injections de TDA ont lieu entre 1000 et 1100 minutes. Elles ont apporté des molécules qui se sont juste physisorbées, le rinçage les ayant tout de suite éliminées.

Selon les graphiques, la cinétique d'adsorption du 4-ATP a été déterminée à 1 heure et celle de réaction entre les deux réactifs à 16 heures.

Les masses obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Variation de fréquence et de masse pour les deux réactifs en fonction du résonateur

Résonateur	Δf (Hz)		Δm (ng.cm ⁻²)	
	4-ATP	TDA	4-ATP	TDA
1	5,18	4,75	91,7	84,1
2	5,62	4,53	99,5	80,2
3	4,27	6,42	75,6	113,6

L'incertitude sur Δf est de ± 0.5 Hz correspondant à l'incertitude sur l'appareillage. Etant donné que la relation entre Δf et Δm est linéaire, l'incertitude sur la variation de masse est donc également de ± 0.5 ng.cm⁻².

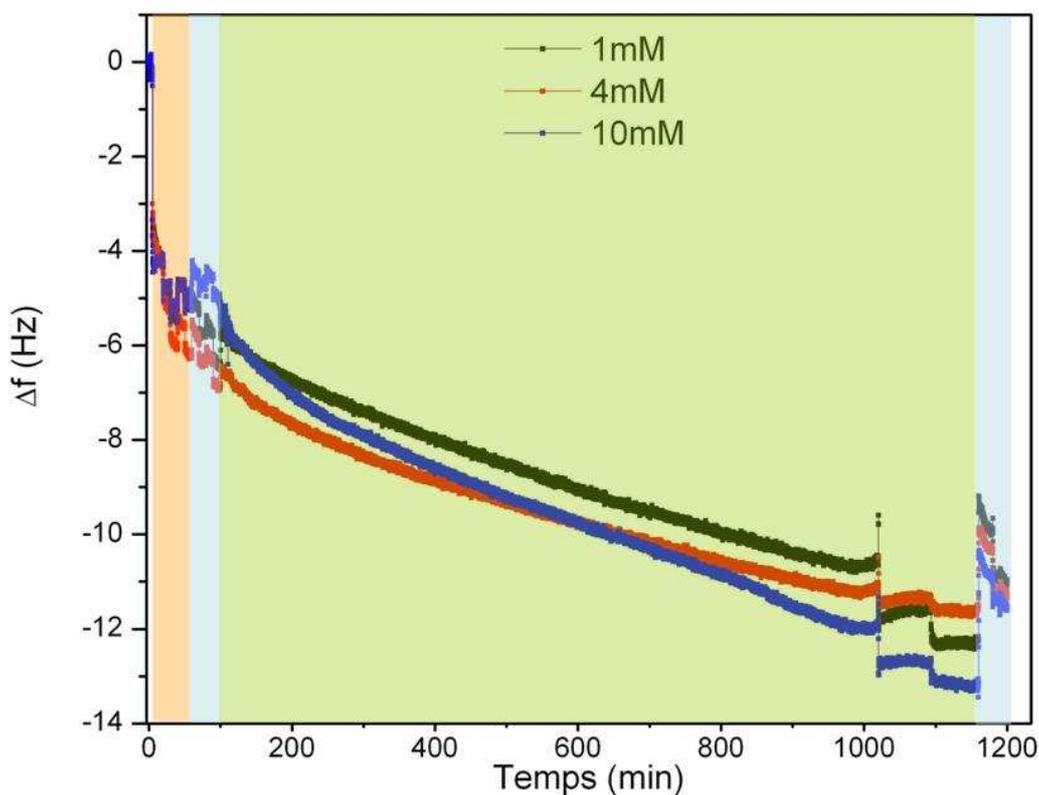


Figure 102 : Graphique MCQ regroupant les trois études faites suivant la concentration des réactifs. Zone bleue : éthanol, zone orange : 4-ATP et zone verte : TDA.

Par observation des valeurs résumées dans le Tableau 8 et de la Figure 102 comparant les résultats obtenus pour les trois concentrations, on voit que le remplissage de la surface avec le 4-ATP semble être le plus optimal pour la concentration de 4mM. En revanche, en ce qui concerne le TDA, l'augmentation de masse est plus importante pour 10mM. Il faut être prudent avec cette valeur car il est possible que des molécules n'aient pas réagi et se trouvent être fortement physisorbées. Pour étayer les observations expérimentales, une comparaison avec un modèle géométrique doit être faite.

Par l'observation de la Figure 102, on peut également voir que les cinétiques d'adsorption s'avèrent être identiques pour les trois concentrations soit 1 heure pour le 4-ATP et 16 heures pour la réaction entre les deux réactifs.

1.2 Modèle géométrique

Les masses obtenues expérimentalement vont être comparées avec celles obtenues en suivant un modèle géométrique approximé. Etant donné que les masses obtenues sont exprimées par unité de surface, on déterminera d'abord la masse de 4-ATP pouvant s'adsorber sur une surface d'un cm^2 , puis celle de TDA.

1.2.1 Estimation de la masse théorique de 4-ATP obtenue pour le recouvrement d'une surface de 1 cm^2

Pour construire le modèle géométrique, on va considérer que l'axe de la molécule est normal par rapport à la surface, que le recouvrement moléculaire s'est fait sur une monocouche et que la projection de la molécule dans le plan de la surface du cristal donne un disque de diamètre d (distance entre les hydrogènes des carbones 1 et 3) (Figure 103)

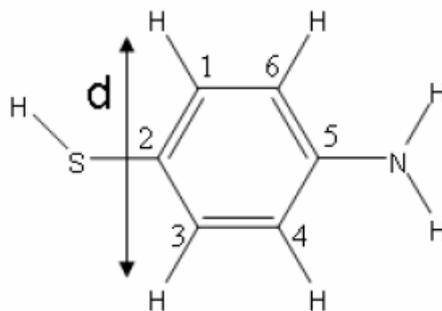


Figure 103 : Représentation d'une molécule de 4-ATP avec numérotation des carbones

En considérant que la distance $[H-C]$ est de $1,10\text{\AA}$ et que l'angle $(HC(1)C(2))$ est de 120° , en utilisant le théorème d'Al-Kashi, une valeur de d égale à $4,22\text{\AA}$ est obtenue. Pour déterminer la surface d'occupation, on va considérer une disposition hexagonale compacte des molécules. Cette disposition est schématisée par la Figure 104.

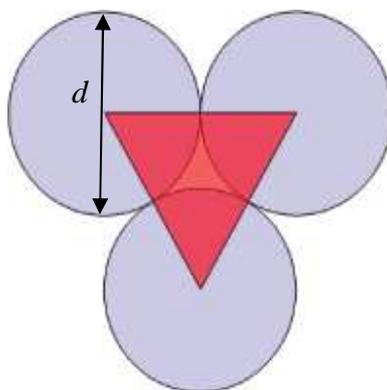


Figure 104 : Représentation de la disposition optimale de molécules de 4-ATP sur une surface d'or

Le triangle rouge permet de calculer la surface occupée par une demi molécule. Une fois cette surface déterminée, il sera possible de remonter au nombre de molécules occupant une aire de 1 cm^2 .

Le triangle est équilatéral et a une aire a de :

$$a = \frac{b \times h}{2} = \frac{4,22 \times 3,76}{2} = 7,93 \text{ \AA}^2 \text{ (11)}$$

Cette aire correspond à la surface d'occupation d'une demi-molécule.

Une demi molécule occupe $7,93 \text{ \AA}^2$ soit $0,79 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Donc $N(x)$, le nombre de molécules par unité de surface, sera de $6,33 \cdot 10^{14}$ molécules par cm^2 .

Ceci correspondra à un nombre n de moles :

$$n = \frac{N(x)}{N_A} \text{ (12)}$$

Avec n : nombre de moles et N_A : nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

D'où :

$$n \approx 1,05 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

La masse m de molécules déposées pour une surface de 1 cm^2 peut alors être déterminée :

$$m = n \times M_{4-ATP} = 1,05 \cdot 10^{-9} \times 125 = 131,3 \text{ ng} \text{ (13)}$$

Avec $M_{4-ATP} = 125 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Par cm^2 , la masse théorique obtenue pour le 4-ATP par approximation géométrique est $131,3 \text{ ng} \cdot \text{cm}^2$ par monocouche.

Tableau 9 : Comparaison des masses théoriques et expérimentales pour le 4-ATP

	$\Delta m \text{ (ng} \cdot \text{cm}^{-2})$
<i>Théorique</i>	131,3
<i>1mM</i>	91,7
<i>4mM</i>	99,5
<i>10mM</i>	75,6

On peut s'apercevoir que pour 1mM et 4mM les valeurs obtenues sont assez proches de la masse théorique estimée. Elle est en revanche plus éloignée à forte concentration. Pour les interprétations et les conclusions finales, la masse théorique estimée de TDA va d'abord être calculée par la même technique.

1.2.2 Estimation de la masse théorique de TDA obtenue pour le recouvrement d'une surface de 1 cm^2

Comme pour le 4-ATP, on va considérer que la projection de la molécule dans le plan de la surface du cristal donne un disque de diamètre d' . Cette valeur de diamètre est déterminée de

la même manière que pour le 4-ATP en considérant que d' est la distance entre les H liés aux carbones 1 et 3 (Figure 105).

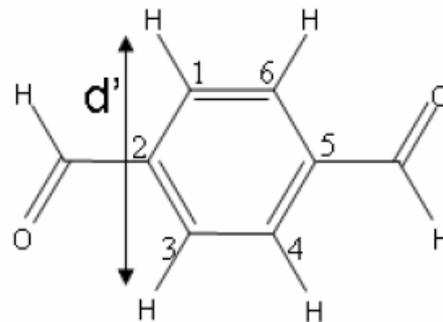


Figure 105 : Représentation d'une molécule de TDA avec numérotation des carbones

La valeur de d' obtenue est $d'=4,22\text{\AA}$, soit la même valeur que pour le 4-ATP.

La surface d'occupation d'une demi molécule a' obtenue est de $7,93\text{\AA}^2$. En considérant que les deux molécules occupent la même surface et qu'une seule molécule de TDA peut réagir avec une molécule de 4-ATP, on va considérer que le nombre de molécules de TDA ayant réagi avec le 4-ATP est le même que le nombre de molécules de 4-ATP s'étant chimisorbées sur la surface d'or soit $N'(x) = 6,33.10^{14}$. De là, la masse m' de TDA ayant réagi avec le 4-ATP peut être déterminée.

$$m' = n \times M_{TDA} = 1,05.10^{-9} \times 134 = 140,7ng \quad (14)$$

Cependant, il ne faut pas oublier que la réaction a donné lieu à la formation de nouveaux produits. L'un des deux est la molécule finale adsorbée sur la surface d'or et l'autre est une molécule d'eau libérée par la réaction. Il faut donc à m' soustraire la valeur m'' qui est la masse d'eau éliminée lors du rinçage. Le nombre de molécules d'eau est le même que celui de 4-ATP ou TDA soit $N''(x) = 6,33.10^{14}$ molécules.cm⁻²

D'où

$$m'' = n \times M_{H_2O} = 1,05.10^{-9} \times 18 = 18,9ng \quad (15)$$

La masse finale théorique m' de TDA pour une surface de 1 cm^{-2} est donc :

$$m = 140,7-18,9 = 121,8ng \quad (16)$$

Il ne serait pas judicieux de comparer directement cette masse théorique aux masses expérimentales de TDA obtenues. En effet, le nombre de molécules de TDA ayant réagi

dépend du nombre de molécules de 4-ATP adsorbées sur la surface et on considère qu'une molécule de TDA réagit avec une molécule de 4-ATP.

Le calcul pour une concentration de 1mM va être présenté, les autres résultats vont en découler.

Le nombre de moles de 4-ATP expérimental pour une concentration de 1mM $n_{4-ATP\ exp1}$ est :

$$n_{4-ATP\ exp1} = \frac{m_{4-ATP\ exp1}}{M_{4-ATP}} = \frac{91,7 \cdot 10^{-9}}{125} = 7,34 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \quad (17)$$

Sachant que $n_{TDA\ th1} = n_{4-ATP\ exp1}$, la masse théorique de TDA m_{th1} obtenue est:

$$m_{TDA\ th1} = n_{TDA\ th1} \times (M_{TDA} - M_{H_2O}) = 7,34 \cdot 10^{-10} \times 116 = 85,1 \text{ ng} \quad (18)$$

Par la même méthode, m_{th2} et m_{th3} peuvent être déterminées. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau suivant.

Tableau 10 : Comparaison des masses théoriques et expérimentales pour le TDA

Cristal	Δm exp de 4-ATP	Δm th de TDA	Δm exp de TDA
1	91,7	85,1	84,1
2	99,5	92,7	80,2
3	75,6	70,1	113,6

1.2.3 Observations et interprétations

Les observations et interprétations des résultats sont faites pour chacune des concentrations.

A 10 mM, le recouvrement de la surface (rapport entre $\Delta m_{\text{expérimental}}$ et $\Delta m_{\text{théorique}}$) (taux de 57,7%) par le 4-ATP est le plus faible. La forte concentration peut être une explication à cela. En effet, à forte concentration les molécules peuvent s'adsorber en masse sur la surface de manière désordonnée. Un tel assemblage ne laissera pas la place à un réarrangement des molécules. La quantité de TDA ayant réagi, quant à elle, est beaucoup trop élevée. C'est surtout la seule concentration pour laquelle la masse expérimentale de TDA est plus importante que la masse théorique. Ceci peut s'expliquer par la présence importante de molécules de 4-ATP encore fortement physisorbées qui inhibe la réaction in-situ avec le 4-ATP chimisorbé.

A 4 mM, le recouvrement de la surface d'or par le 4-ATP est le plus optimal des trois concentrations (taux de 76,0%). Cependant la masse de TDA ayant réagi est nettement inférieure à la masse théorique. En se situant dans les mêmes proportions stoechiométriques entre le 4-ATP et le TDA, nous obtenons donc un rendement de réaction de 93%. Le

rendement de la réaction à 2:1 entre le 4-ATP et le TDA est de 84%¹³⁷. Ceci étant, sachant qu'une seule molécule de TDA peut réagir avec une seule molécule de 4-ATP, le rendement de la réaction équimolaire peut atteindre les 100%.

A 1 mM, le recouvrement n'est pas aussi bon que pour 4mM mais il est assez intéressant (taux de recouvrement de 70,0%). Ce qui est par contre relativement surprenant avec cette concentration, c'est la quantité de TDA ayant réagi. Le rendement de réaction est de 99%. La quasi-totalité des molécules de TDA auraient donc réagi avec les molécules de 4-ATP. Ce qui peut expliquer le taux de recouvrement plus faible que pour 4mM est que les molécules ne s'arrangent pas idéalement dans une configuration de type hexagonal mais de manière plus aléatoire sur la surface (Figure 106).

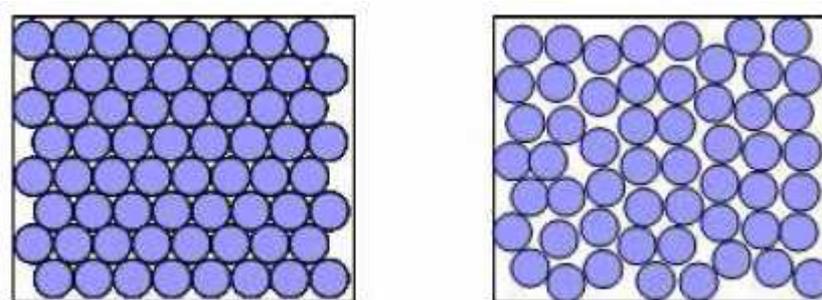


Figure 106 : Disposition des molécules sur la surface. A gauche, disposition optimale, à droite, disposition réelle probable

Il faut cependant noter que les interprétations précédentes ont été faites en supposant que le TDA ne s'adsorbe pas sur l'or. Une étude spéciale de MCQ sur l'adsorption de TDA sur l'or serait tout de même à envisager afin de confirmer cette hypothèse.

2 Etude sur le nickel

Une fois la technique validée sur l'or, l'étude sur le nickel a pu être mise en place. Après la stabilisation sous éthanol du résonateur recouvert de nickel, le 4-ATP peut être injecté. La solution préparée est également de concentration 1mM. La Figure 107 représente une des expériences réalisées.

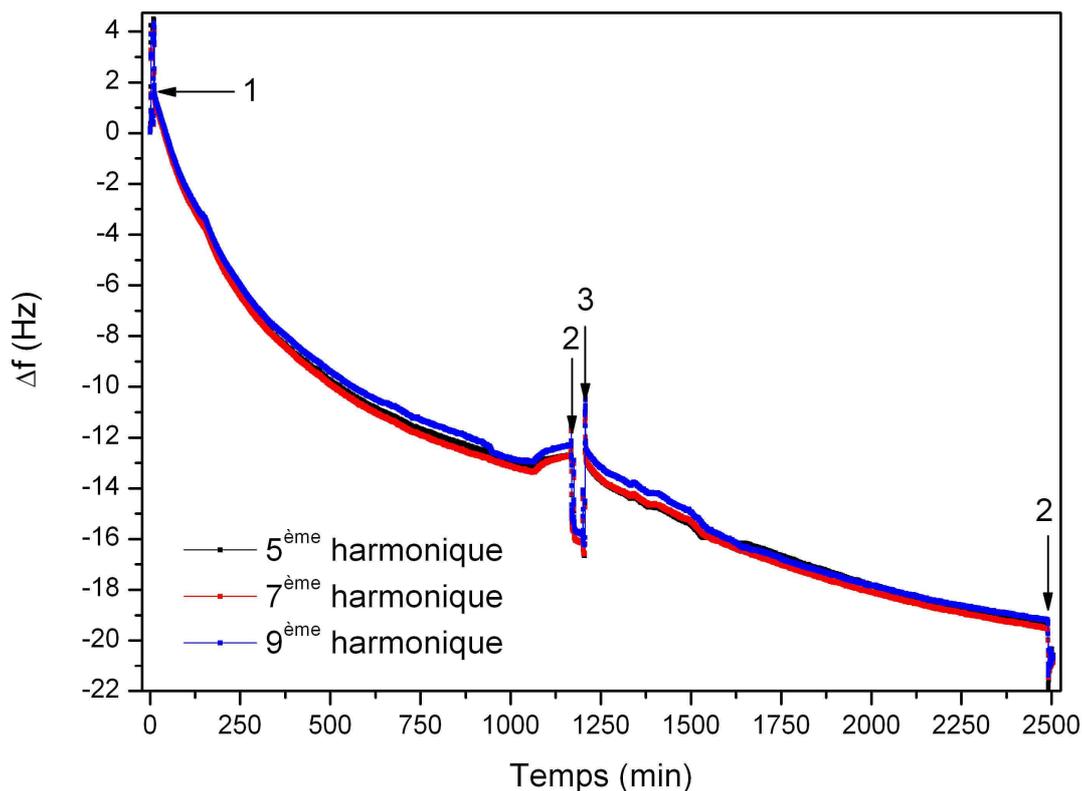


Figure 107 : Graphique MCQ représentant l'adsorption du 4-ATP et la réaction in situ entre le 4-ATP et le TDA sur une surface de nickel. 1 renvoie à l'injection de 4-ATP, 2 renvoie à l'injection d'éthanol et 3 renvoie à l'injection de TDA.

On peut remarquer lors de l'injection de 4-ATP, une augmentation du signal qui ensuite décroît pour se stabiliser au bout de 19 heures et 20 minutes. La masse alors obtenue est $217,71 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$. La cinétique d'adsorption et la quantité adsorbée sont plus importantes que pour une surface d'or. Ceci peut s'expliquer par le fait que le nickel a été électrodéposé et donc que la surface est plutôt constituée de grains de nickel de taille importante. Ceci augmente la surface effective où la molécule peut s'adsorber. Le rinçage du 4-ATP est suivi de l'injection du TDA. Après l'injection, le signal continue à décroître et a du mal à se stabiliser même après 20 heures d'acquisition. Le rinçage de cette molécule à l'éthanol donne également un phénomène intéressant. Au lieu d'observer une augmentation du Δf due à l'élimination des molécules physisorbées, on observe de nouveau une décroissance du signal. Ceci peut être dû au rinçage qui a provoqué une agitation du système, et ainsi des molécules de TDA physisorbées ou n'ayant pas réagi, sont repassées en solution et sont venues s'adsorber sur des parties vacantes de la surface de nickel, l'oxygène ayant une bonne affinité avec ce métal. La détermination de la masse de TDA ayant réagi est donc très difficile à déterminer. Une comparaison avec les masses théoriques ne semble pas non plus pertinente.

Cependant l'accroche du 4-ATP a pu être caractérisée sur le nickel ce qui permet de valider la technique.

Lors de cette deuxième partie, la caractérisation de l'adsorption du 4-ATP sur des surfaces d'or et de nickel a été présentée. Les résultats obtenus sont assez encourageants et permettent de valider la méthode pour l'étude d'autres molécules. La réaction in-situ entre le 4-ATP et le TDA a aussi été caractérisée notamment sur l'or. Ces résultats permettront d'appliquer la stratégie envisagée vue au chapitre 2 concernant l'étude de cette molécule. Ils auront également permis d'établir une concentration optimale des solutions pour l'étude en électronique moléculaire.

La troisième et dernière partie de ce chapitre verra d'une part la caractérisation de l'accroche des pBQMI sur une surface d'or et la détermination de leur structure de bande par spectroscopie puis la confirmation de ces études par MCQ.

Troisième partie : Etude de l'adsorption des pBQMI et de leur structure de bande

1 Etude spectroscopique

Les études des spectres de SPU et SPI combinés ont donc été réalisées en fonction de l'épaisseur de couche adsorbée (Figure 108). La représentation de l'augmentation de l'épaisseur est basée sur la décroissance des niveaux de cœur de l'orbitale 3d de l'or. L'extinction de l'émission des électrons enfouis sous une couche organique limite les études d'épaisseur à 3nm maximum. L'épaisseur des films est d'environ 1nm, ce qui correspond à une monocouche ou une bicouche moléculaire. Ceci peut être induit par les états de gap du métal révélés par les petits pics à l'intérieur du gap entre l'HOMO et la LUMO. Aucune indication des caractéristiques spectroscopiques de l'or massif n'ont été observées pour toutes les épaisseurs. Ceci implique un recouvrement important du substrat par la couche moléculaire. Il est estimé que les places vacantes sur la surface n'excèdent pas 2% de la surface. La Figure 108 est un spectre reliant l'intensité de SPU et SPI en fonction de la couverture de la surface du pBQMI éther.

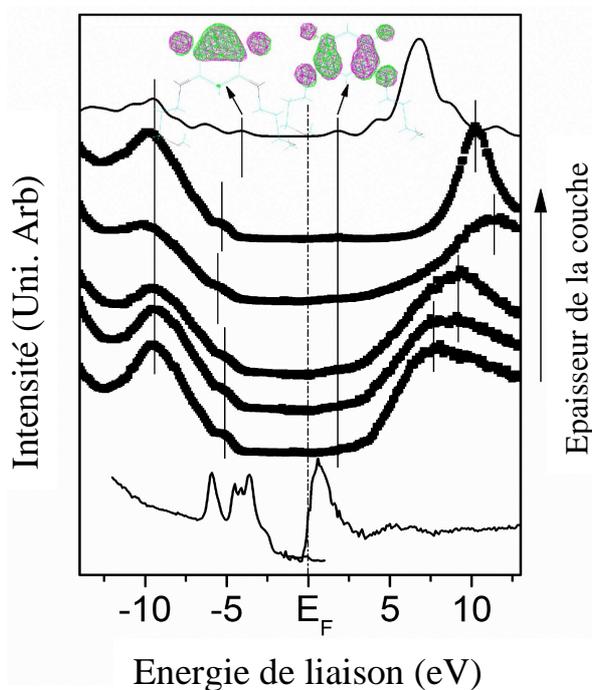


Figure 108 : Spectre combiné de SPU et SPI en fonction de la couverture moléculaire pour le pBQMI éther (lignes épaisses) sur un substrat d'or à température ambiante. La ligne du bas en trait fin correspond au spectre du substrat d'or utilisé comme référence. La ligne du haut en trait fin correspond au modèle calculatoire des densités d'états d'une molécule unique. Les niveaux HOMO-LUMO sont indiquées par des lignes verticales fines.

Le spectre du bas est celui du substrat d'or utilisé comme référence. Le spectre du haut est le modèle calculatoire de la densité d'état d'une molécule unique, utilisant l'approche semi empirique PM3 (Parameterized Model number 3). Les HOMO et les LUMO sont indiquées par des barres verticales. On peut remarquer qu'au fur et à mesure du recouvrement moléculaire et dès la première couche, le spectre obtenu n'est plus celui de l'or massif mais on peut distinguer les pics caractéristiques des molécules.

La Figure 109 représente le spectre de dépendance de photoémission et photoémission inverse en fonction de l'épaisseur de la couche moléculaire pour le pBQMI butyle. Cette dépendance indique que même le film le plus fin parvient à éteindre le signal du substrat en or et donc que le film est sans vacance.

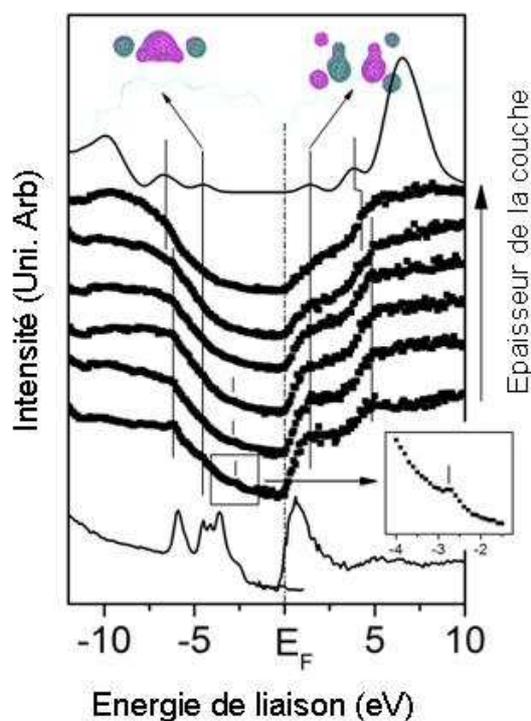


Figure 109 : Spectre combiné de SPU et SPI en fonction de la couverture moléculaire pour le pBQMI butyle (lignes épaisses) sur un substrat d'or à température ambiante. La ligne du bas en trait fin correspond au spectre du substrat d'or utilisé comme référence. La ligne du haut en trait fin correspond au modèle calculatoire des densités d'états d'une molécule unique. Les niveaux HOMO-LUMO sont indiqués par des lignes verticales fines.

Les spectroscopies de photoémission et photoémission inverse combinées révèlent également les interactions entre le pBQMI butyle et l'or. Alors que le gap HOMO-LUMO correspond à la théorie, il y a présence évidente de faibles états de gap du métal induit (EGMI) à l'intérieur du gap HOMO-LUMO indiqués par les petites barres verticales dans la Figure 109 et agrandit dans l'encart de la Figure 109. Ceci est révélateur du rôle de l'or en tant que donneur d'électrons et indique une forte interaction moléculaire avec le substrat pouvant être attribuée

aux orbitales moléculaires d'interface formées par liaison avec le substrat d'or. De la même façon, le décalage de certaines orbitales moléculaires créées par les multicouches moléculaires, ainsi que la disparition des EGMI dans le gap HOMO-LUMO pour des films plus épais est aussi indicateur d'une forte liaison entre le pBQMI butyle et l'or. Ces particularités de photoémission des EGMI sont aussi une forte indication que le plus petit recouvrement correspond à un film d'environ 1nm. En ajoutant à cela le fait qu'on remarque l'absence du signal du substrat d'or dès la plus fine couche, la Figure 109 montre que le pBQMI butyle peut s'adsorber et former un film homogène n'excédant pas quelques monocouches.

1.1 Accroche sur le substrat d'or

Il a été établi que le pBQMI butyle se liait à l'or par l'intermédiaire des groupements azotés avec le corps de la molécule restant perpendiculaire au substrat¹⁵¹. L'augmentation de l'énergie de liaison des niveaux de cœur de l'orbitale 1s de l'azote (N 1s) avec l'augmentation du recouvrement moléculaire (Figure 110) est caractéristique d'une liaison au travers des groupements iminium/enamine. Ce décalage des niveaux de cœur de 0,6eV n'est pas observé pour les pBQMI éther et thioéther, mais, les énergies de liaisons sont alignées avec les niveaux de cœur N 1s observés sur de nombreux composés organiques similaires présentant des groupements amines et amides¹⁵¹.

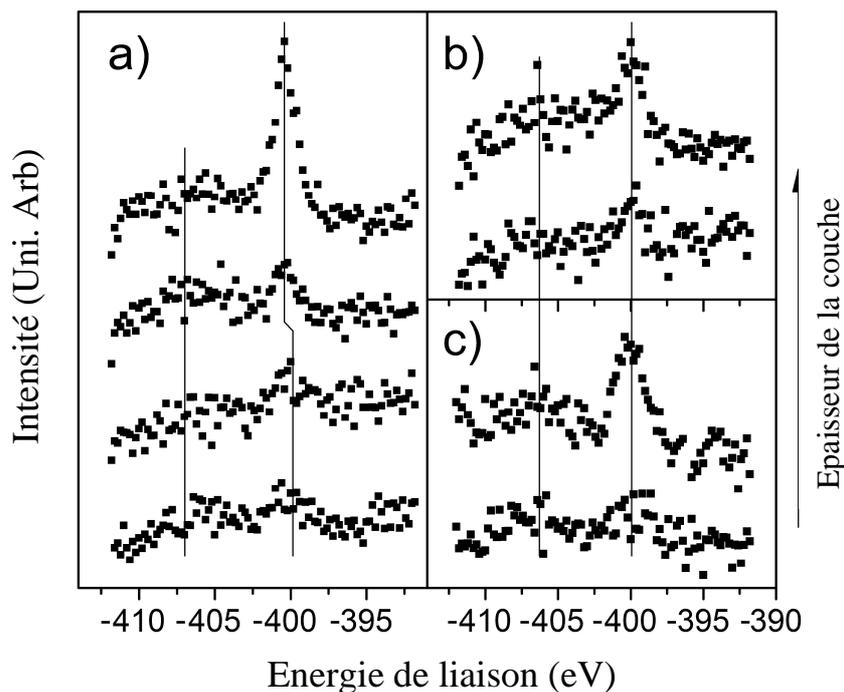


Figure 110 : Spectre de SPX du niveau de cœur du N 1s pour a) pBQMI butyle, b) pBQMI thioéther, c) pBQMI éther

Cependant, pour le pBQMI thioéther, un décalage clair des niveaux de cœur du soufre $2p_{3/2}$ et $2s$ en fonction du recouvrement est observé (Figure 111). L'augmentation de l'énergie de liaison de $1,1 \pm 0,1 \text{ eV}$ (de $-162,3 \pm 0,2 \text{ eV}$ à $-163,4 \pm 0,2 \text{ eV}$ pour le S $2p_{3/2}$) est plus petite mais similaire à celle observée pour le N 1s de pBQMI butyle. Ce décalage des niveaux de cœur est indicatif d'une liaison entre le pBQMI thioéther et l'or se faisant par les atomes de soufre. Une liaison par les groupements iminium/enamine ne peut pas être exclue mais elle demeure beaucoup plus faible. Les énergies de liaison des niveaux de cœur S $2p_{3/2}$ ($-162,3 \pm 0,2 \text{ eV}$) sont en bon accord avec celles observées pour des SAMs de biphenyldimethyldithiol sur l'or¹⁵² et de benzylethiobenzoate sur l'or¹⁵³, et beaucoup plus importantes que celles observées pour le biphenylthiol sur l'or¹⁵⁴. Cette dernière comparaison amènerait à penser que le pBQMI thioéther s'accrocherait sur l'or par l'intermédiaire de ses deux sulfures et non d'un seul.

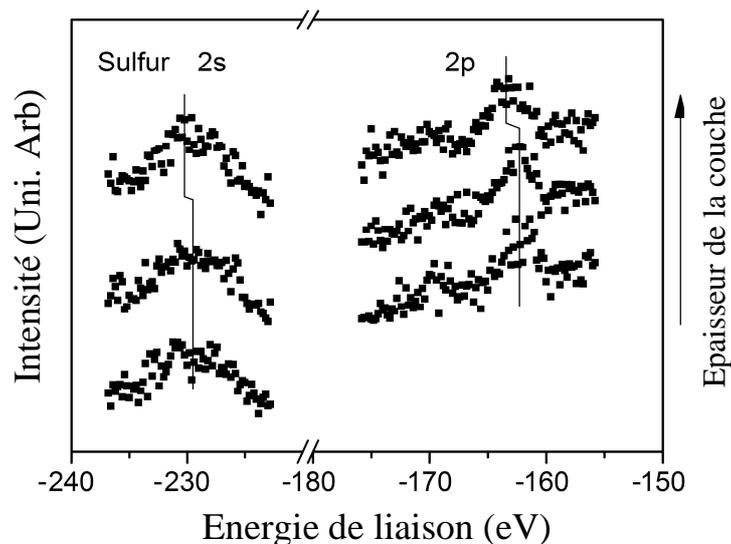


Figure 111 : Spectre de SPX du niveau de cœur du S 2s et S 2p_{3/2} pour le pBQMI thioéther

Le pBQMI éther n'a pas montré de caractéristique SPX particulière vis-à-vis des atomes pouvant se lier à l'or. Cependant, cette molécule a montré une préférence d'adsorption entre l'or et le SiO₂. Par utilisation d'un microscope Infra-Rouge à 3130cm⁻¹, énergie de vibration proche du mode d'agitation hors du plan calculé des groupements iminium/enamine de pBQMI fonctionnalisés, on peut voir que le pBQMI éther s'adsorbe localement sur l'or (Figure 112).

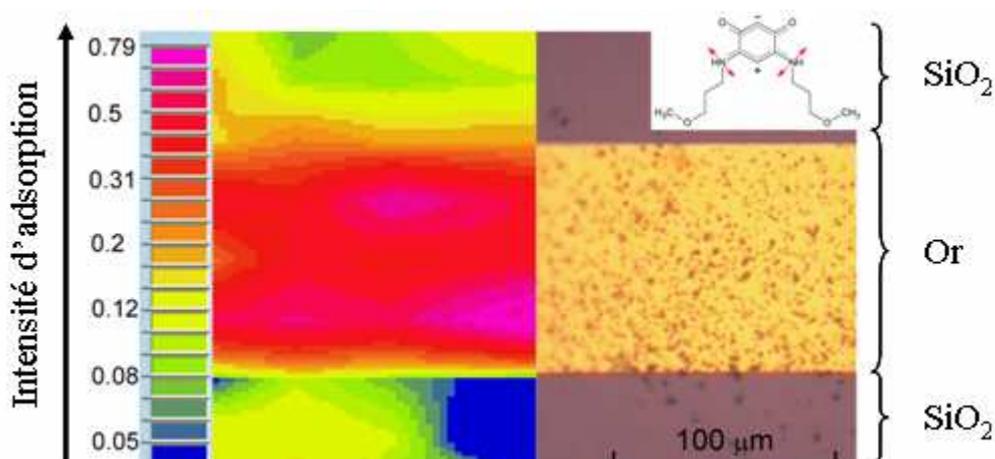


Figure 112 : Spectre IR d'adsorption du pBQMI éther sur l'or et le SiO₂

1.2 Propriétés électroniques

L'ensemble des expériences réalisées pour les propriétés électroniques est résumé dans la Figure 113.

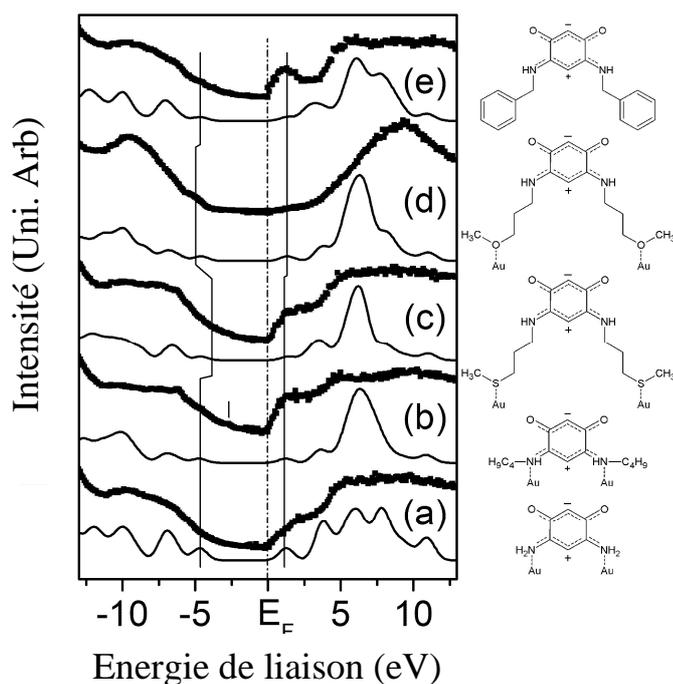


Figure 113 : Spectre combiné de SPU et SPI (lignes horizontales épaisses) et modèle calculatoire (lignes horizontales fines) pour des pBQMI avec différents groupements terminaux : a) pBQMI parent, b) pBQMI butyle, c) pBQMI thioéther, d) pBQMI éther, e) pBQMI benzyle. La ligne verticale pointillée correspond au niveau de Fermi de l'or sans recouvrement. Les lignes verticales pleines indiquent l'emplacement des niveaux HOMO (à gauche de la ligne verticale pointillée) et LUMO (à droite de la ligne verticale pointillée) de chaque molécule.

Par utilisation de la méthode semi-empirique pour des molécules uniques NDDO-PM3 (Neglect of Differential Diatomic Overlap Parameterized Model number 3), le gap HOMO-LUMO des pBQMI a pu être estimé théoriquement aux alentours de 5,7 à 5,9eV. C'est un gap stable avec peu de variation lors du changement des groupements terminaux, puisque HOMO et LUMO sont dominées par les orbitales moléculaires localisées sur le corps du pBQMI. Des différences existent entre les calculs faits pour une molécule unique et les résultats expérimentaux obtenus pour un film mince. Ceci est dû aux interactions intermoléculaires au sein du film et aux structures de bandes. Cependant, une concordance entre la SPU et la SPI et le modèle calculatoire (qui est un modèle calculatoire le plus basique possible) s'est avérée particulièrement bonne pour les pBQMI butyle et benzyle.

Pour les pBQMI éther et thioéther, les gaps HOMO-LUMO observés par SPU et SPI diffèrent légèrement des estimations calculatoires. Pour le pBQMI thioéther, un gap de 5,7eV était attendu et un gap de 5eV au maximum a été observé. Le pBQMI éther a présenté le même comportement en montrant un gap de 6,3eV au lieu des 5,9 attendus.

Plus important, les spectres de la Figure 113 montrent que la position de l'énergie du niveau de Fermi du substrat d'or est très proche des bords des bandes de conduction du niveau

LUMO des pBQMI butyle et thioéther. Pour le pBQMI éther, le niveau de Fermi reste au milieu du gap, comme souvent attendu dans les films minces organiques diélectriques sur un substrat d'or. Cet effet est toujours présent lors de l'étude en fonction de l'épaisseur. Ces résultats peuvent s'expliquer par le caractère de donneur d'électron du substrat d'or. Ceci est logique si on considère que la couche moléculaire présente une partie du corps de la molécule chargée positivement très proche de l'interface. D'un point de vue technologique, l'or se comporte comme un injecteur d'électrons dans ces films. Cela ouvre la possibilité de créer des semiconducteurs de type n avec une mobilité significative, ce qui est une propriété importante dans le domaine de l'électronique moléculaire. De plus, le fait que les spectres soient « stables », c'est-à-dire ne se déplacent pas lentement au cours du temps, révèle une absence de problèmes d'accumulations de charges (électrons pour IPES, trous pour PES), qui est un problème bien connu pour l'étude de couches moléculaires isolantes ou semiconductrices sur un métal. Ceci indique que les charges sont bien évacuées vers le substrat, ce qui est tout à fait remarquable et confirme l'idée de départ visant à éviter au maximum la présence de barrières électroniques à l'interface métal-organique. Car, comme vu lors du premier chapitre, la présence d'une molécule dipolaire sur une surface change cette barrière en la diminuant. Le pBQMI benzyle montre même une densité d'état non négligeable à $E_F(\text{Au})$ ce qui en ferait une couche organique de type semi-métal. Une telle propriété aurait des implications technologiques très importantes.

Les études spectroscopiques ont montré l'aptitude plus ou moins bonne de certains des pBQMI à s'adsorber sur l'or et à transporter le courant. Les molécules les plus prometteuses en la matière semblent être les pBQMI butyle et benzyle. Le pBQMI éther, s'il montre une excellente accroche sur une surface d'or, ne présente pas de propriétés électroniques suffisantes pour une application en électronique moléculaire. Le pBQMI thioéther, lui, présente des propriétés électroniques comparables au pBQMI butyle mais la caractérisation de son accroche semble plus délicate.

2 Microbalance à Cristal de Quartz (MCQ)

2.1 Sur l'or

La MCQ a pour but de compléter les études faites en spectroscopie. Suite à ces études, les molécules les plus prometteuses semblaient être les pBQMI butyle et benzyle. La

spectroscopie sur le benzyle ayant été faite tardivement, son étude par MCQ n'a pas pu être effectuée. L'autre bon candidat était le pBQMI thioéther mais, celui-ci contrairement au pBQMI éther n'a pas montré de signature IR et il s'est avéré ne pas être stable dans les conditions de l'SPX. Ceci pouvait amener à penser que la molécule ne s'accrochait pas fortement à la surface et lorsqu'elle était adsorbée, sa stabilité était douteuse. Il a donc été choisi d'étudier par MCQ les pBQMI butyle et éther.

Le but de l'étude pour les pBQMI a été de déterminer l'adsorption préférentielle de ces molécules sur une surface d'or ou d'oxyde de silicium SiO₂. Les échantillons utilisés pour les études d'électronique moléculaire se constituant d'un dépôt d'or sur un substrat de Si recouvert de SiO₂, il fallait déterminer si les molécules avaient une préférence d'adsorption pour l'or ou le SiO₂.

2.1.1 Partie expérimentale

Pour les pBQMI, deux types d'études ont été réalisés. Chaque pBQMI a été étudié d'une part sur un résonateur d'or et d'autre part sur un résonateur de SiO₂. Les molécules seront comparées graphiquement en fonction de la surface et de la molécule.

L'expérience a mis en jeu quatre résonateurs en parallèle, deux d'or et deux de SiO₂. Les injections de molécules et de solvant se sont faites au même moment pour chaque molécule. La concentration utilisée pour chaque molécule est de 1mM.

Tableau 11 : Indication du type de molécules et de surfaces en fonction du résonateur

Cristal	Molécule	Résonateur
1	pBQMI butyle	SiO ₂
2	pBQMI butyle	Au
3	pBQMI éther	SiO ₂
4	pBQMI éther	Au

Comparaison pour une molécule donnée :

La Figure 114 montre une comparaison de l'accroche de la molécule sur les deux surfaces. Pour le pBQMI butyle, l'adsorption de la molécule se fait avec la même pente et semble avoir le même comportement sur l'or comme sur le SiO₂. La différence réside dans le fait que la molécule semble s'adsorber préférentiellement sur l'or. Le pBQMI éther semble quant à lui préférer une adsorption sur le SiO₂. Cependant, le résultat d'adsorption du pBQMI éther sur l'or doit être pris avec beaucoup de réserve étant donné que l'adsorption semblait être importante au vu de la variation de Δf , pour se retrouver quasiment nulle après rinçage à

l'éthanol. Ces études seraient à reproduire du fait que les études par IR ont clairement montré que les pBQMI éther s'adsorbent de préférence sur l'or par rapport au SiO₂.

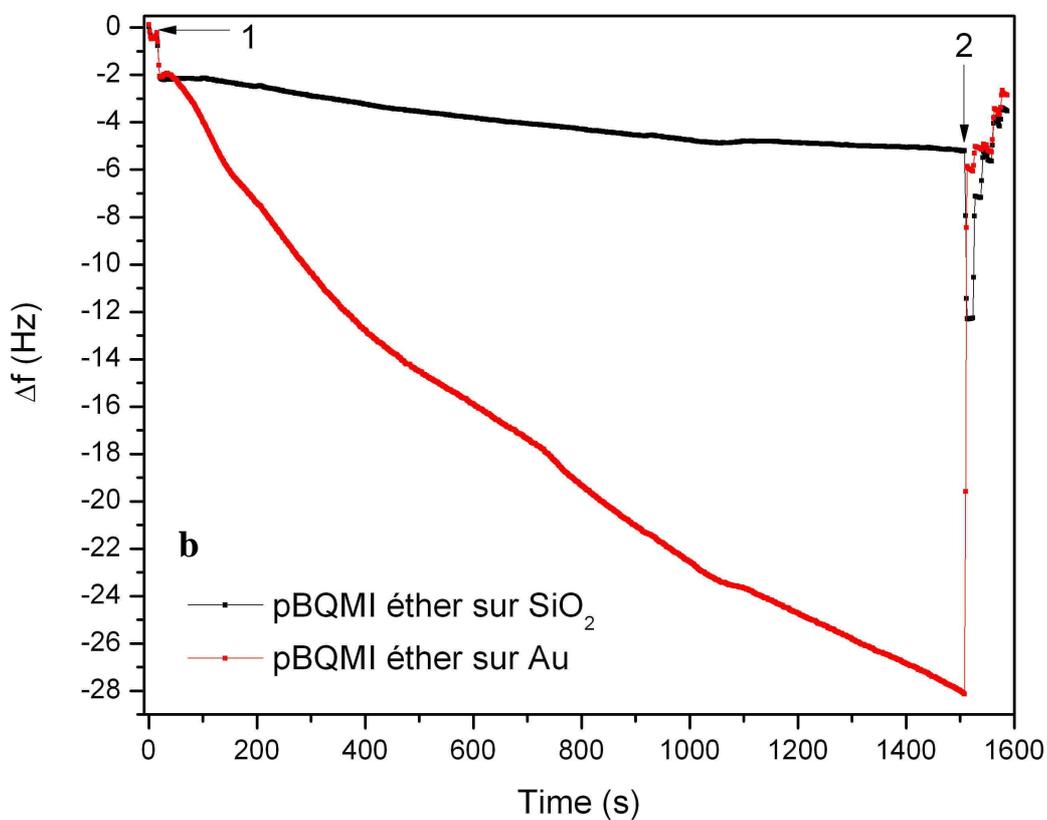
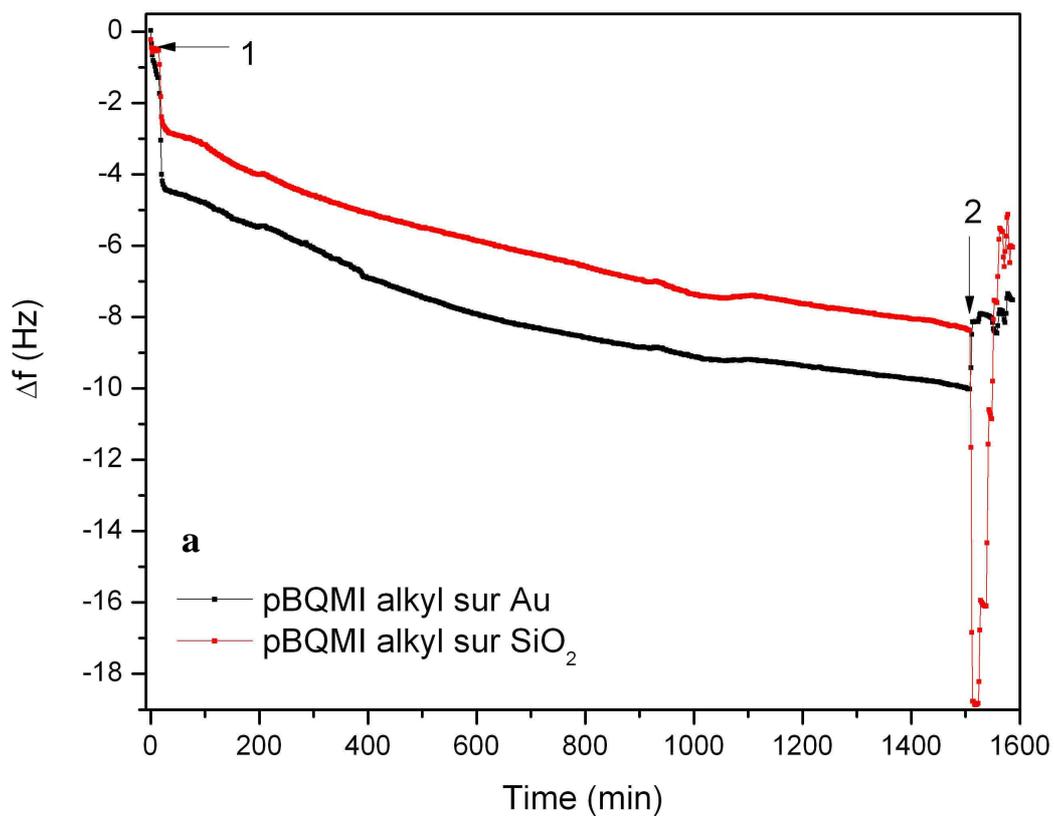


Figure 114 : Graphiques MCQ comparatifs de l'adsorption des pBQMI butyle (a) et éther (b) en fonction du substrat. 1 renvoie à l'injection de pBQMI, 2 renvoie à l'injection d'éthanol

Comparaison pour une surface identique :

Seule l'adsorption des molécules sur l'or va être comparée car c'est surtout celle-ci qui est recherchée. En comparant l'adsorption des molécules de manière graphique et quantitative avec les valeurs de Δm , le pBQMI butyle est la molécule s'adsorbant le mieux sur l'or. Cependant il ne faut pas perdre de vue que les résultats sur le pBQMI éther sont douteux et nécessitent d'être répétés.

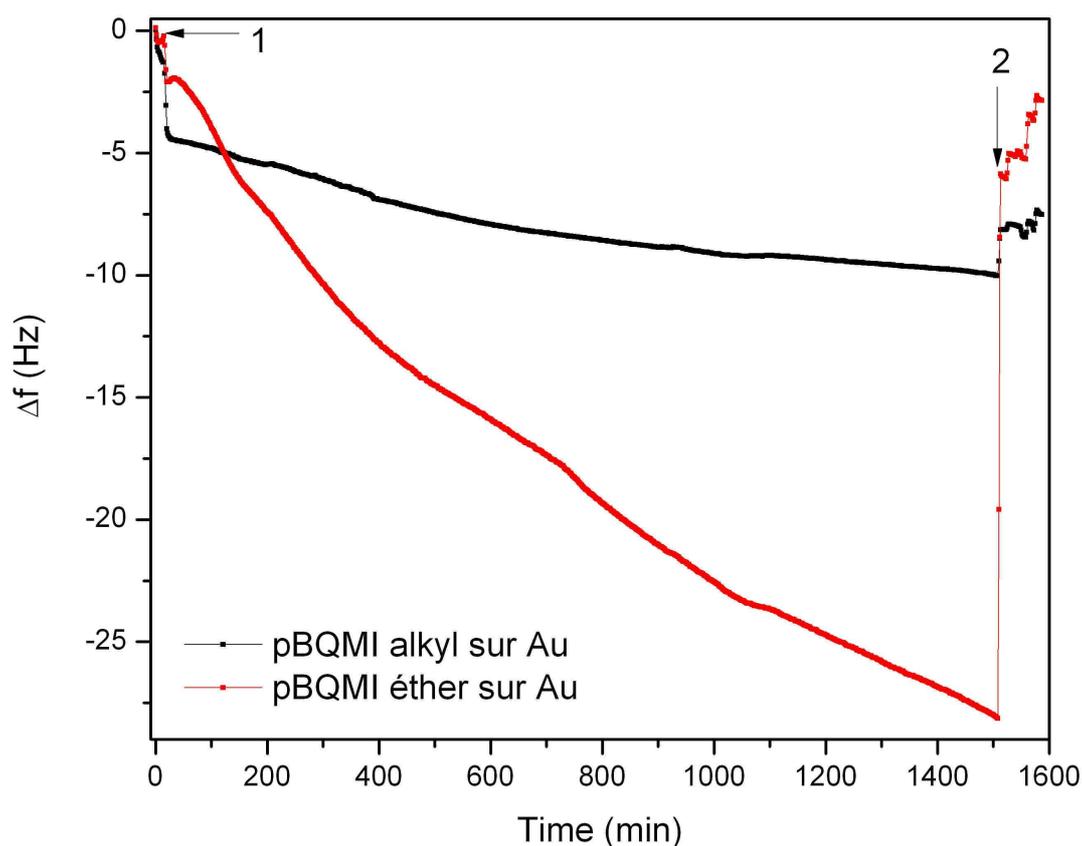


Figure 115 : Graphique MCQ comparatifs de l'adsorption des pBQMI butyle et éther sur l'or. 1 renvoie à l'injection de pBQMI, 2 renvoie à l'injection d'éthanol

De ces graphiques, les masses adsorbées à la surface ont pu être déterminées.

Tableau 12 : Variation de fréquence et de masse pour les molécules en fonction du résonateur

Cristal	$\Delta f(\text{Hz})$	$\Delta m(\text{ng.cm}^{-2})$
1	5,5	97,4
2	6,2	110,3
3	3,1	54,9
4	2,5	44,3

2.1.2 Modèle géométrique

Le modèle géométrique utilisé pour les pBQMI est différent de celui vu pour le PMB. En effet, il a été montré par spectroscopie que les pBQMI s'arrangeaient par Π -stacking avec une distance entre les molécules de $3,2\text{\AA}^{151}$. De plus, ces molécules se lient à la surface par l'intermédiaire des azotes des groupements iminium/enamine (Figure 116) comme vu précédemment par les études spectroscopiques.

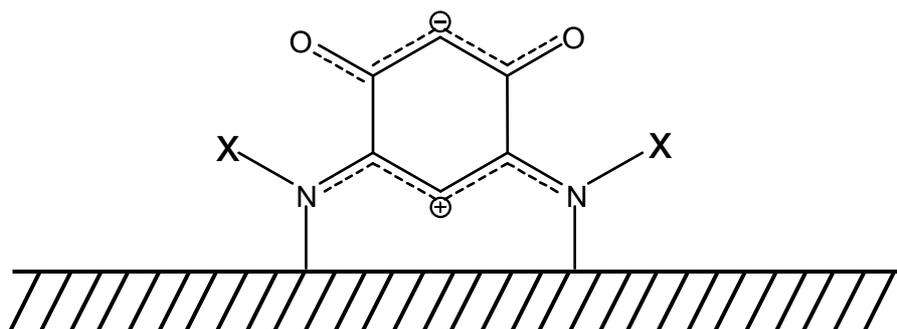


Figure 116 : Disposition d'un pBQMI sur une surface d'or. X=C₄H₉ ou C₃H₆OCH₃

Au lieu de considérer des cercles comme il a été fait pour le PMB, il va être considéré que la projection des pBQMI sur la surface sont des rectangles (Figure 117) de longueur x_{pBQMI} dépendante du type de groupement terminal du pBQMI et de largeur : celle entre deux hydrogènes d'un carbone de la molécule hybridée sp³ soit $1,90\text{\AA}$ plus la moitié des $3,2\text{\AA}$ de chaque côté. La largeur totale considérée est donc de $3,5\text{\AA}$.

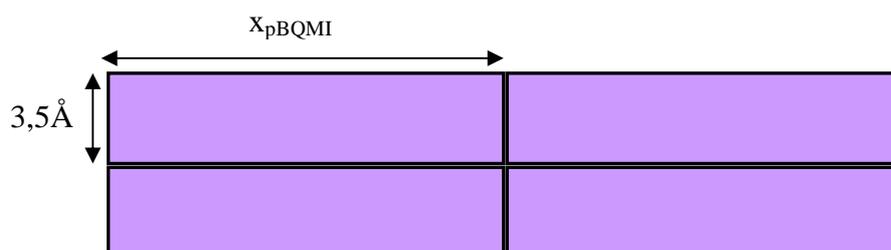


Figure 117 : Disposition optimale de pBQMI sur une surface d'or

La surface s occupée par une molécule est donc :

$$s = 3,5 \times x_{pBQMI}$$

s à exprimer en \AA^2 , puis en cm^2 .

Par cm^2 , le nombre de molécules N_{pBQMI} est estimé à $\frac{1}{s}$

Suivant ces équations, on détermine n_{pBQMI} puis m_{pBQMI} théorique.

Tableau 13 : Valeurs des différentes données nécessaires pour établir le modèle géométrique

	pBQMI butyle	pBQMI éther
$x_{pBQMI}(\text{Å})$	16,93	20,15
$s(\text{Å}^2)$	59,25	70,53
$s(\text{cm}^2)$	$5,93.10^{-15}$	$7,05.10^{-15}$
N_{pBQMI}	$1,69.10^{14}$	$1,41.10^{14}$
$n_{pBQMI}(\text{mol})$	$2,80.10^{-10}$	$2,35.10^{-10}$
$M_{pBQMI}(\text{g.mol}^{-1})$	246,30	278,30
$m_{pBQMI} \text{ théorique } (\text{ng.cm}^{-2})$	69,00	65,55
$m_{pBQMI} \text{ expérimental pour l'or } (\text{ng.cm}^{-2})$	110,30	44,30
$m_{pBQMI} \text{ expérimental pour le SiO}_2 (\text{ng.cm}^{-2})$	67,40	54,90

Par comparaison avec les résultats expérimentaux des masses sur l'or, la masse de pBQMI éther, au premier abord, faible expérimentalement, se trouve être assez proche de la valeur obtenue par le modèle géométrique avec un taux de recouvrement (rapport entre $\Delta m_{\text{expérimental}}$ et $\Delta m_{\text{théorique}}$) de 67,58%. En revanche, le taux de recouvrement sur le SiO₂ est beaucoup plus important (83,75%), ce qui va à l'encontre des résultats de spectroscopie IR vus précédemment montrant l'adsorption préférentielle du pBQMI éther sur l'or.

En ce qui concerne le pBQMI butyle, une fois la masse théorique calculée, on s'aperçoit que les masses expérimentales obtenues pour l'or, comme pour le SiO₂ sont largement supérieures. Ceci pourrait s'expliquer par l'intermédiaire du dipôle intrinsèque de ces molécules. Le pBQMI butyle serait adsorbé sous forme de bicouche. Une première couche chimisorbée à la surface par l'azote des groupements imines et une deuxième couche fortement physisorbée par l'interaction dipolaire entre deux molécules (Figure 118). Evidemment une telle hypothèse serait aussi valable pour le pBQMI éther dont les conclusions de recouvrement sont à prendre avec précautions.

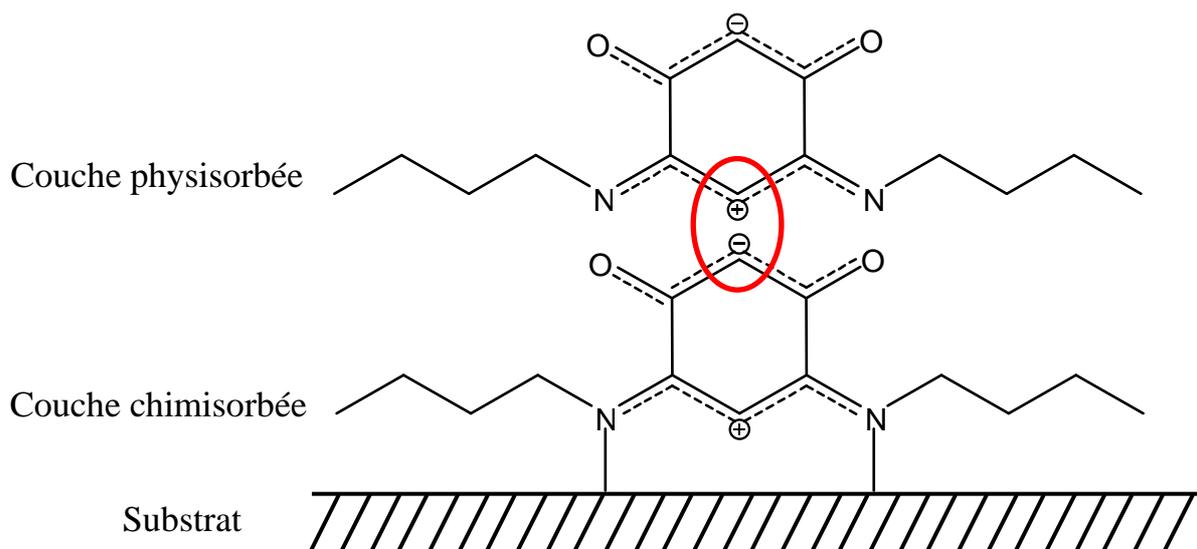


Figure 118 : Représentation clarifiée de la disposition probable sous forme de bicouche des pBQMI butyle sur une surface d'or

La Figure 118 illustre la disposition probable des pBQMI butyle sur une surface d'or avec la forte interaction entre les sites électrophiles et nucléophile de chaque molécule amenant à la formation d'une bicouche moléculaire stable. Cette représentation est clarifiée. En effet, il faut savoir que la couche physisorbée ne se trouve pas juste « au-dessus » de la couche chimisorbée mais qu'une molécule physisorbée pénètre légèrement dans la couche chimisorbée en s'intercalant entre deux molécules de cette couche.

Ce genre de formation a déjà été observé avec le pBQMI butyle sur le mica par AFM (Figure 119).

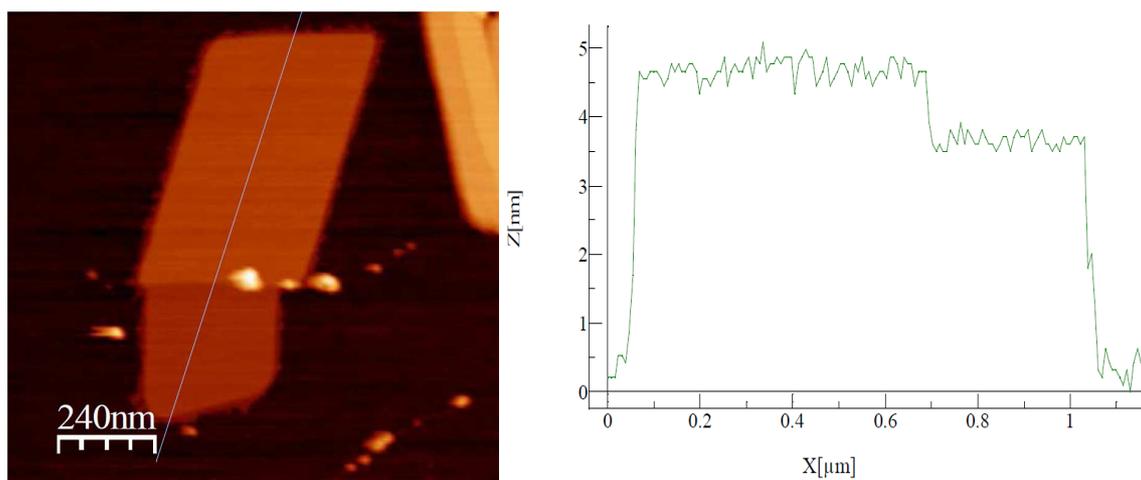


Figure 119 : Image AFM de la formation de plan moléculaire en couches successives de pBQMI butyle sur une surface de mica.

On remarque avec l'image AFM (Figure 119) que sur le mica, le pBQMI butyle s'est arrangé en formant des couches moléculaires successives pouvant correspondre ici à une bicouche.

2.2 Sur le nickel

L'accroche des pBQMI butyle sur une surface de nickel a été étudiée. La Figure 120 représente une des expériences réalisées. Celle-ci comme les autres a montré un comportement peu attendu. Après l'injection, la variation de fréquence augmente, ce qui signifierait que le pBQMI arrache des atomes de nickel lors de son adsorption. On pourrait également penser à une éventuelle perturbation de la fréquence de résonance par le moment dipolaire des molécules adsorbées à la surface. Des études complémentaires seraient également à mener dans le domaine.

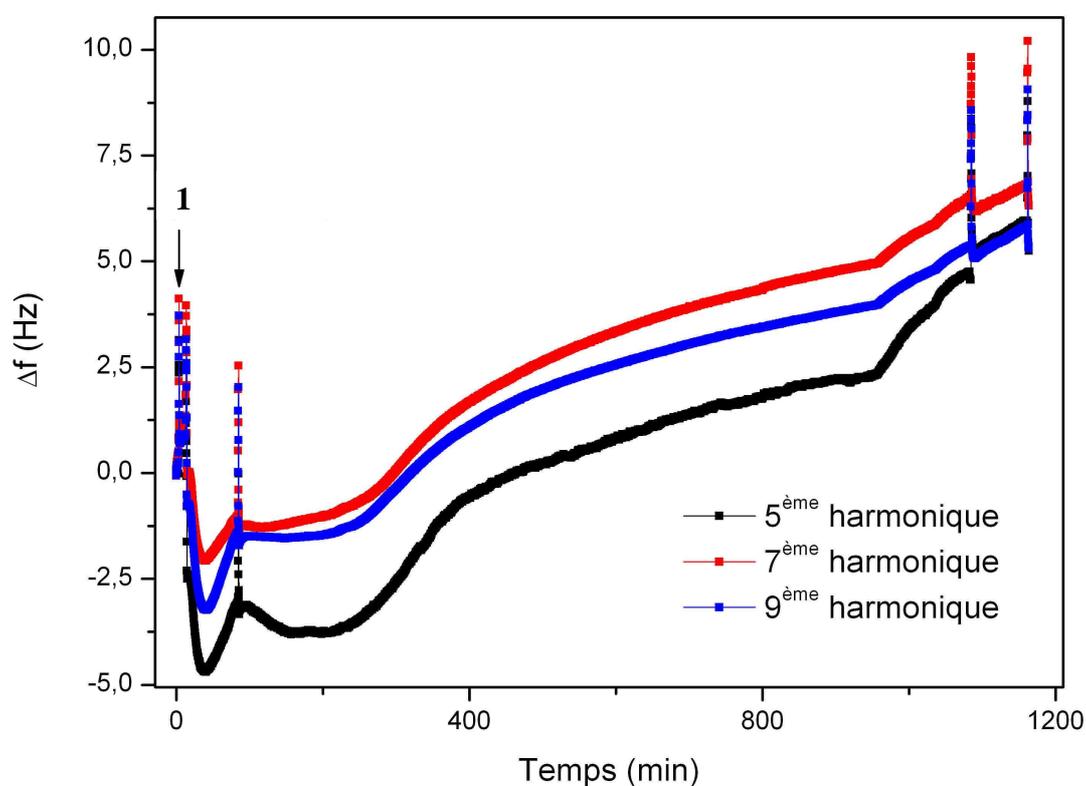


Figure 120 : Graphique MCQ de l'adsorption de pBQMI butyle sur une surface de nickel. 1 renvoie à l'injection de pBQMI

Les études de spectroscopie ont permis de dégager les pBQMI qui seraient les plus aptes à être utilisés en électronique moléculaire sur un substrat d'or. A partir de cela, il a été choisi d'en étudier deux par MCQ, l'une ayant une bonne accroche sur l'or (pBQMI éther) et l'autre présentant des bonnes propriétés électroniques afin de compléter les études. Cependant les résultats de MCQ n'ont pas vraiment apporté les informations voulues, notamment pour le pBQMI éther. Des études complémentaires sont donc à envisager.

Conclusion

Ce chapitre avait pour but de présenter les études de caractérisation de l'accroche des molécules sur des substrats d'or et de nickel. Il était structuré en trois parties. Une première donnant un bref descriptif des techniques utilisées, leur fonctionnement, le mode opératoire utilisé. La seconde se concentrait sur l'étude de la molécule Π -conjuguée par MCQ. L'adsorption et la formation de cette molécule ayant déjà été caractérisées par différentes techniques, l'utilisation de la MCQ permettait d'une part d'apporter un complément d'étude par rapport à l'article de Choi¹⁰⁷ et d'autre part de pouvoir valider l'utilisation de cette méthode et son application à d'autres molécules. Les résultats obtenus sont concluants et ont permis d'une part de valider cette technique mais aussi d'avoir des informations utiles telles que les cinétiques d'adsorption et de réaction et la concentration de solution optimale. La troisième et dernière partie rendait compte des études effectuées par nos collaborateurs aux Etats-Unis sur la caractérisation des pBQMI par spectroscopie. Ces techniques riches ont pu apporter diverses informations comme l'adsorption des molécules sur l'or, le type de liaison se formant entre la molécule et l'or et les structures de bande des molécules permettant de visualiser la position du niveau de Fermi du métal dans le gap HOMO-LUMO de la molécule. Ces molécules sont très intéressantes pour l'électronique moléculaire car ces systèmes sont de bons conducteurs présentant peu de barrière d'interface et se révélant même être idéals pour des électrodes magnétiques. Certaines de ces molécules, les plus pertinentes, ont été choisies pour être étudiées par MCQ, mais les résultats un peu surprenants demandent des études complémentaires.

L'information d'accroche des molécules sur les surfaces étant acquise, il est maintenant possible de procéder à l'injection des molécules dans nos échantillons ainsi qu'aux études d'électronique moléculaire. Les caractérisations I-V obtenues seront présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre quatre

Caractérisation électrique des molécules

Introduction

Après avoir validé la caractérisation de l'accroche des molécules sur une surface d'or ou de nickel, nous allons étudier les propriétés électriques des molécules par l'intermédiaire des courbes I-V. La caractérisation d'une jonction moléculaire suit un processus bien défini. On commence toujours par les mesures tests c'est-à-dire celles qui permettent de déterminer la viabilité de l'échantillon. Une fois ces tests effectués, les jonctions moléculaires peuvent être caractérisées.

Les mesures tests comprennent les mesures de l'échantillon « à vide », sous éthanol et après électrochimie. Les mesures de l'échantillon « à vide » sont celles faites après l'étape de lithographie électronique afin de déterminer si l'échantillon n'est pas intrinsèquement conducteur (court-circuit dû aux métallisations, fuites au travers de l'oxyde de silicium). La mesure sous éthanol permet de voir si le solvant utilisé n'est pas conducteur. Les mesures après électrochimie servent à savoir si le gap obtenu après cette étape n'est pas fermé.

La caractérisation électrique des jonctions moléculaires se fera sous la forme d'une étude comparative où nous comparerons les résultats obtenus pour tous les systèmes étudiés. Ceci permettra de situer la conductivité des pBQMI par rapport aux molécules archétypes (décanethiol et dithiol, PMB) de l'électronique moléculaire. Cela permettra également de voir le comportement électrique d'une même molécule sur deux surfaces différentes. Deux types de mesures seront présentés : une première 1 heure après l'injection de la molécule et une seconde 16 heures après. L'étude comparative sera suivie de deux études particulières comprenant l'influence du rinçage sur le décanedithiol et le suivi de la réaction de formation in-situ du PMB.

Nous terminerons par conclure et évoquer les améliorations et perspectives expérimentales envisagées.

Première partie : Mesures tests

Avant de procéder à la caractérisation d'une jonction moléculaire, il est important d'effectuer les mesures tests c'est-à-dire toutes celles nécessaires à l'élimination d'éventuels courants parasites pouvant perturber les caractérisations électriques. Quel que soit le type de mesures effectué, le protocole suivi est toujours le même. On commence par mesurer l'échantillon à vide afin de voir d'éventuels courants de fuite. Il s'avère parfois que l'échantillon est conducteur (résistance de quelque $k\Omega$) ou qu'il présente des fuites de l'ordre du nA. Dans ces cas là, il est inutilisable. On poursuit par une mesure dans l'éthanol afin de s'abroger de l'éventuelle aptitude conductrice du solvant utilisé. Comme on a vu dans le chapitre 2, pour réduire le gap de l'échantillon, on procède par dépôt et dissolution électrochimique jusqu'à avoir un gap fermé par quelques atomes. Une fois l'électrochimie effectuée, l'échantillon est rincé à l'éthanol et mesuré afin de déterminer la résistivité des échantillons après l'électrodissolution. Comme la jonction est fermée par quelques atomes, les courants sont généralement de quelques nA pour 3V. Afin de réduire encore ce « courant de gap », l'échantillon est laissé toute une nuit en boîte à gants afin de laisser le temps aux atomes de se réarranger et de rouvrir le gap. Le lendemain, l'échantillon est de nouveau mesuré afin de voir si la relaxation est effective. Dans le cas positif, l'injection de la molécule et la mesure au travers de celle-ci peut avoir lieu.

1 Mesure à vide

Les premières mesures effectuées sont effectuées « à vide ». Elles permettent de déterminer si l'échantillon ou le dispositif expérimental ne présente pas de fuites électriques ou de défauts (court-circuit, problèmes liés aux câbles). Les courants typiques obtenus pour différents échantillons « à vide » sont représentés Figure 121.

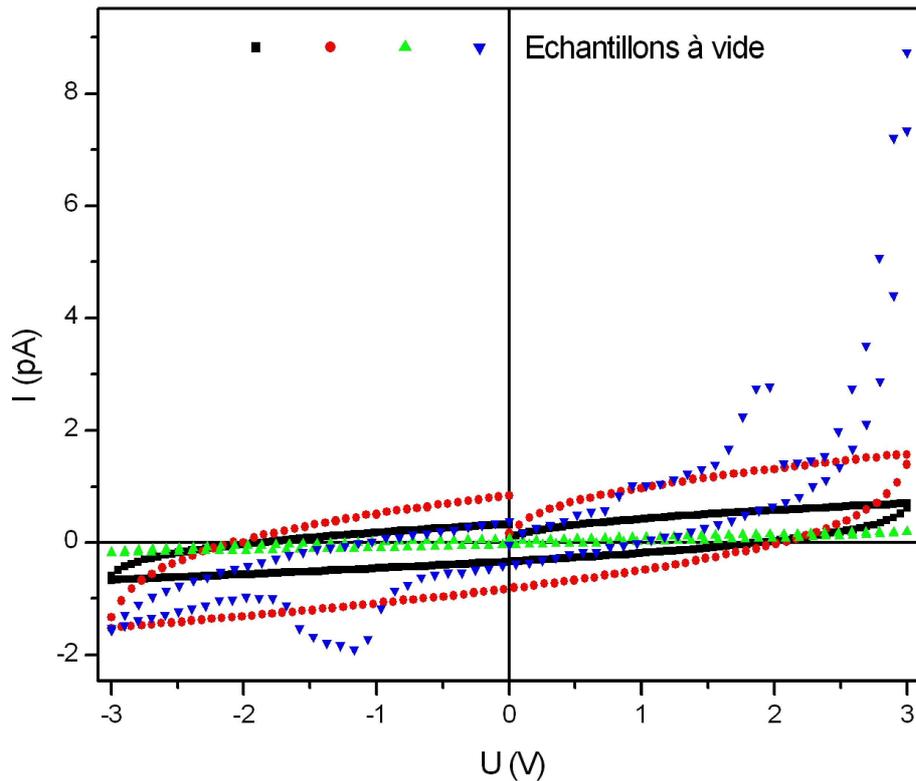


Figure 121 : Caractéristiques I-V d'échantillons à vide

Hormis un échantillon présentant des courants de l'ordre de la dizaine de picoampères (pA) (triangles bleus), la plupart des échantillons « à vide » montre un courant de fuite variant de la dizaine de fA à la dizaine de pA. Les quelques pA mesurés peuvent avoir plusieurs origines comme le courant de fuite au travers de l'oxyde de silicium ou au travers du circuit imprimé. Les courants au-delà de la centaine de pA peuvent être symptomatiques d'un problème lié aux câbles triaxiaux reliant l'électromètre à la boîte d'étude ou d'une fuite importante au travers de l'échantillon. Sachant que des courants de l'ordre de la centaine de pA ou du nA, pour une tension de 3V, sont attendus lors de la caractérisation des molécules, tout échantillon présentant des courants supérieurs à 50pA à vide est éliminé.

On observe également sur ces courbes, une ouverture du cycle. Ceci est un problème intrinsèque à la composante capacitive du circuit qui ne peut jamais être complètement éliminée.

La mesure de l'échantillon à vide est toujours effectuée sur les échantillons avant d'entreprendre quelque expérience.

2 Mesure dans l'éthanol

Une autre mesure est effectuée : c'est la mesure de la jonction dans le solvant de solubilisation des molécules : l'éthanol. Pour minimiser la présence d'eau dans le solvant, l'éthanol est distillé juste avant utilisation. Ceci permet de retirer la majeure partie de l'eau piégée dans le solvant sans toutefois pouvoir en retirer la totalité. Une des mesures de l'échantillon effectuées sous éthanol est représentée Figure 122.

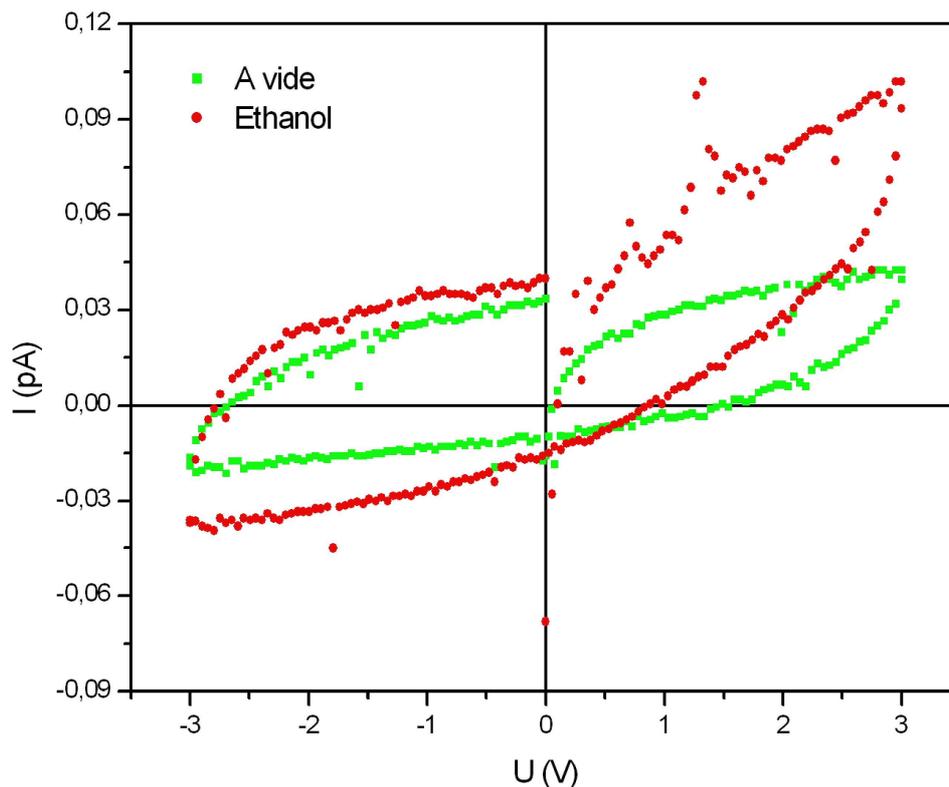


Figure 122 : Comparaison de caractéristiques I-V d'un échantillon à vide (carrés verts) et sous éthanol (ronds rouges)

La mesure de l'échantillon sous éthanol est comparée avec celle du même échantillon à vide. L'échantillon à vide présente de très faibles courants de fuite compris à peu près entre -0,021pA et 0,043pA pour respectivement -3V et 3V. La mesure du gap sous éthanol a montré qu'il s'avère être très peu conducteur (de -0,037pA pour -3V à 0,100pA pour 3V) et qu'il ne peut donc pas amener de courants parasitant les mesures des jonctions moléculaires. L'éthanol peut donc être utilisé pour solubiliser les molécules car les courants dus à ce solvant seront négligeables par rapport aux courants obtenus lors de la mesure des jonctions moléculaires que nous allons étudier.

La mesure sous éthanol n'est pas systématique, elle a été répétée plusieurs fois en montrant à chaque fois une bonne reproductibilité.

3 Mesure après électrochimie

Comme vu dans le chapitre 2, l'étape d'électrochimie permet de réduire la jonction à une distance de l'ordre du nanomètre. La Figure 123 illustre les phases d'électrodépôt (Figure 123a) et d'électrodissolution (Figure 123b) pour des électrodes de nickel.

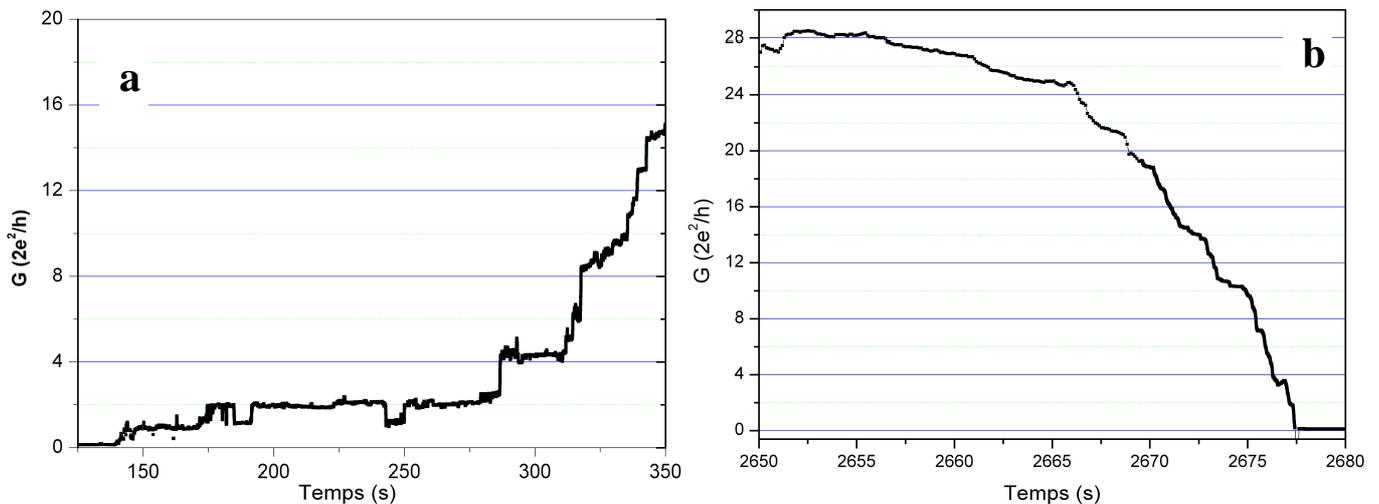


Figure 123 : a) Electrodepôt de nickel. b) Electrode dissolution de nickel

On remarque sur les graphiques de la Figure 123, lors du dépôt ou de la dissolution, les plateaux caractéristiques d'une conductance quasi-quantique. En suivant l'évolution de cette conductance en fonction du temps, on peut connaître l'état du gap de la jonction (ouvert ou fermé). Sur la Figure 123b, on remarque, par exemple, que la dissolution s'est faite jusqu'à $G=0S$ signifiant que l'on a rouvert le gap.

Deux types de mesures ont été réalisés : avant relaxation et après relaxation. La mesure avant relaxation correspond à celle réalisée juste après l'électrodépôt et la dissolution électrochimique. Afin d'éviter une réouverture électrochimique trop brutale qui pourrait provoquer un gap de plusieurs nanomètres, les échantillons sont rouverts jusqu'à obtenir quelques G_0 de conductance quantique et laissés en relaxation naturelle pendant toute une nuit. Ainsi, la jonction se compose de quelques atomes qui se réarrangeront à la surface de l'échantillon pour la rouvrir et former un gap de 1 à 2 nanomètres. La mesure avant relaxation sera d'abord comparée à celle à vide puis à la mesure après relaxation.

3.1 Avant relaxation

Juste après l'étape d'électrochimie, l'échantillon est rincé à l'éthanol afin de retirer toute trace d'électrolyte conducteur et mettre le système en milieu organique. Le graphique suivant (Figure 124) illustre une mesure effectuée sur l'échantillon juste après l'électrodépôt.

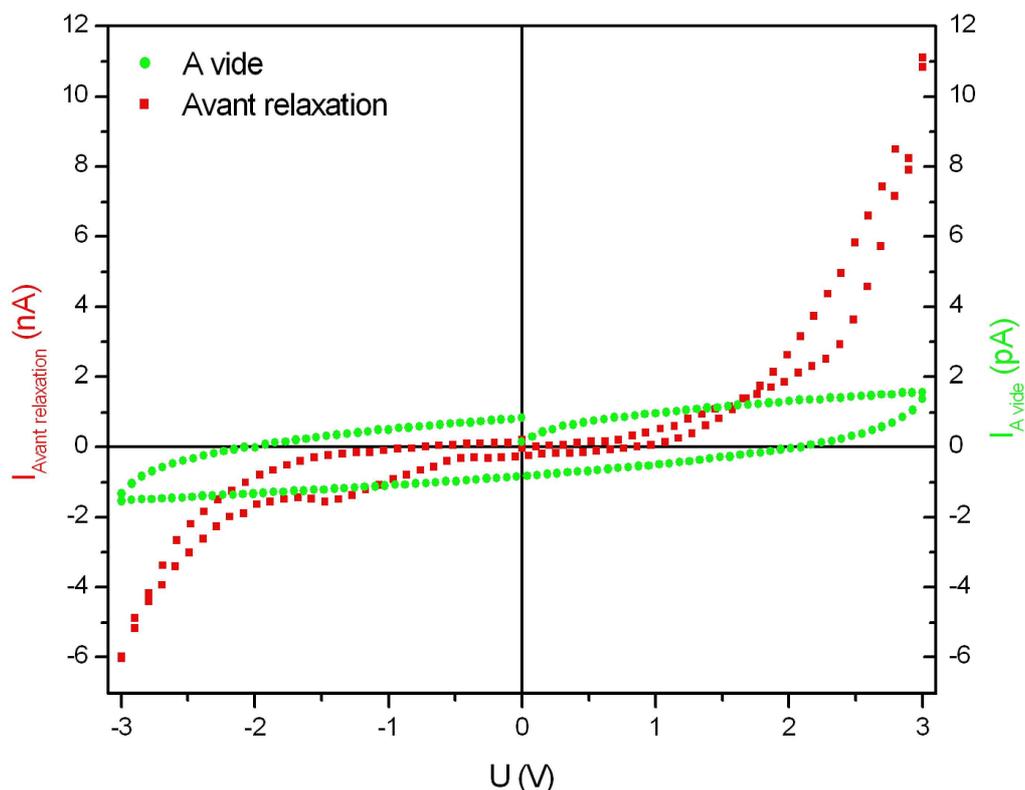


Figure 124 : Comparaison des caractéristiques I-V d'un échantillon à vide (ronds verts) et avant la relaxation des atomes (carrés rouges)

Les résultats sont représentés avec deux échelles des ordonnées différentes afin de bien pouvoir discerner les valeurs de courants des deux courbes. L'échelle de droite (unité en vert) se réfère à la mesure à vide (ronds verts) et l'échelle de gauche (unité en rouge) se réfère à la mesure avant relaxation (carrés rouges). Suite au dépôt électrochimique et à la lente réouverture jusqu'à quelques G_0 , on peut déterminer pour l'échantillon une résistance de $273M\Omega$ pour 3V et 11nA.

3.2 Après relaxation

Le graphique suivant (Figure 125) compare l'échantillon avant et après relaxation.

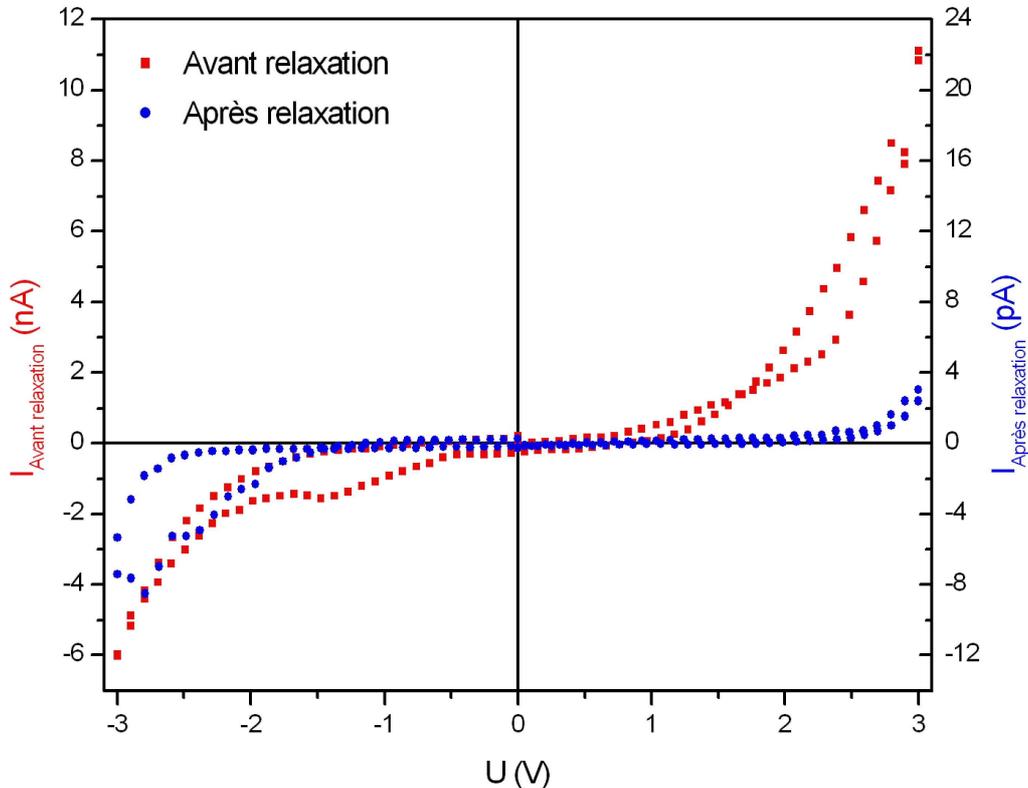


Figure 125 : Comparaison des caractéristiques I-V d'un échantillon avant la relaxation des atomes (carrés rouges) et après la relaxation des atomes (ronds bleus)

Comme précédemment, les résultats sont représentés avec deux échelles des ordonnées différentes. L'échelle de droite (unité en bleu) se réfère à la mesure à vide (ronds bleus) et l'échelle de gauche (unité en rouge) se réfère à la mesure avant relaxation (carrés rouges).

On peut observer qu'après une nuit sous atmosphère inerte, l'échantillon après relaxation (ronds bleus) présente une résistance de $1T\Omega$ pour 3V et 3pA, ce qui est beaucoup plus élevé que les $273M\Omega$ calculés avant la relaxation. Il y a donc eu réouverture du gap par réarrangement des atomes sur la surface.

On aura pu aussi remarquer que les courbes I-V obtenues sont pour la plupart non linéaires. Cette non linéarité est due à une asymétrie des contacts c'est-à-dire que la barrière énergétique de l'un des contacts métalliques est plus élevée que celle de l'autre contact.

On a donc vu dans cette première partie les mesures qui permettent d'éliminer les courants parasites pouvant être liés à des fuites électriques de l'échantillon, du circuit imprimé, des câbles, du solvant ou du dépôt électrochimique. Si les échantillons intrinsèquement

conducteurs sont peu courants, ceux qui ne se sont pas relaxés sont plus fréquents. Ceci rajoute une difficulté supplémentaire dans le processus d'obtention d'une jonction car la relaxation est une étape naturelle qui n'a pas eu lieu pour plusieurs échantillons.

Ces mesures tests terminées, il est possible désormais de passer à la caractérisation électrique des molécules.

Deuxième partie : Caractérisation des molécules

Plutôt que d'étudier les résultats molécule par molécule, nous allons faire une étude comparative entre les molécules. Deux mesures ont été réalisées, une première 1 heure après l'injection des molécules et une seconde, 16 heures après l'injection. Pendant ce délai, les échantillons ont été placés dans une boîte à gants pour laisser le solvant s'évaporer sous atmosphère inerte.

L'alcanethiol et dithiol sont injectés dans la microfluidique et laissés au repos pendant 1 heure de manière à leur donner un temps suffisant pour s'adsorber. Le même protocole est appliqué pour les pBQMI, pour qui, en supplément, une tension de 50mV est appliquée pendant l'heure de repos afin de créer un champ électrique qui orientera les molécules selon leur moment dipolaire. Le PMB ne sera présenté que dans la mesure après 16 heures, parce que la formation de la jonction moléculaire, qui est effectuée in-situ, demande au moins ce laps de temps comme on l'a vu au chapitre trois.

Dans un premier temps, la comparaison des molécules sera vue, puis nous poursuivrons avec les études particulières c'est-à-dire l'influence du rinçage sur le décanedithiol et le suivi de la réaction de formation du PMB.

1 Comparatif des résultats

Nous ne ferons pas de comparaisons avec la littérature car comme nous avons vu au chapitre un, les résultats obtenus sont fortement dépendants de la technique utilisée, or celle que nous avons utilisée est originale et très peu de données bibliographiques sont disponibles. En revanche, nous comparerons les molécules entre elles, ce qui permettra de situer la conductivité des pBQMI vis-à-vis des molécules archétypes comme les alcanethiols et dithiols et le PMB qui est Π -conjugué pour une surface donnée (l'or). Nous comparerons également les résultats obtenus pour le pBQMI butyle sur deux surfaces différentes (l'or et le nickel).

1.1 Mesure après 1 heure

Les courbes I-V des jonctions moléculaires après 1 heure d'adsorption sont représentées Figure 126. Trois figures différentes représentent les comparaisons des résultats entre une

molécule archétype (décanedithiol) et un pBQMI (butyle) (Figure 126a), entre les pBQMI sur l'or et le nickel (Figure 126b) et entre le décanedithiol et le décanethiol (Figure 126c).

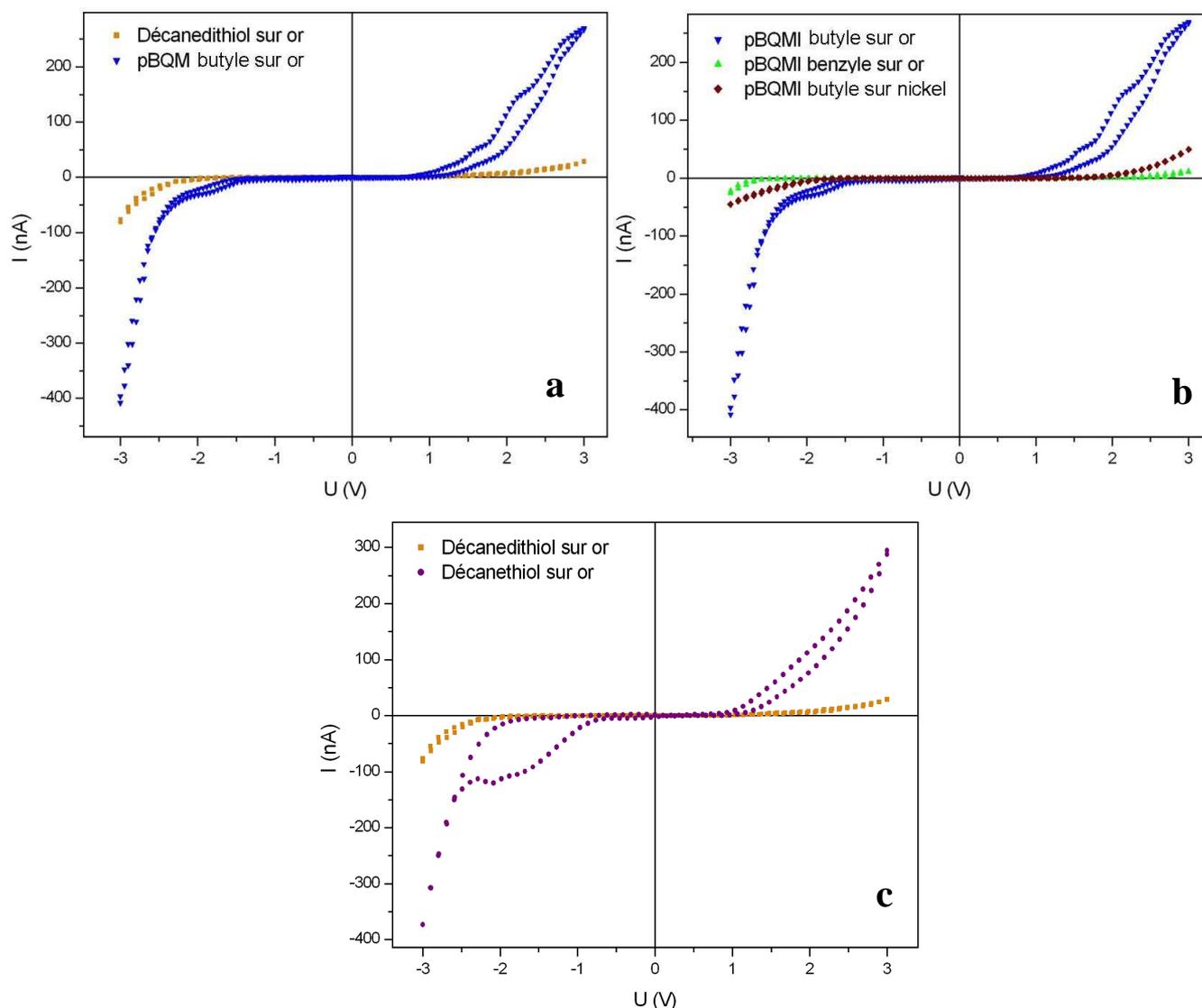


Figure 126 : Comparaison des caractéristiques I-V de jonctions moléculaires composées des systèmes a) décanedithiol sur or (carrés oranges) et pBQMI butyle sur or (triangles bleus). b) pBQMI butyle sur or (triangles bleus), pBQMI butyle sur nickel (losanges bruns) et pBQMI benzyle sur or (triangles verts). c) décanethiol sur or (ronds violets) et décanedithiol sur or (carrés oranges)

On observe sur certaines courbes, une ouverture du cycle pouvant être due à des effets capacitifs c'est-à-dire que les molécules accumulent les charges et agissent comme un condensateur. L'asymétrie de certains résultats, c'est-à-dire lorsqu'une des valeurs de $|I|$ à V_{Max} est plus importante pour le $V < 0$ que pour le $V > 0$ ou vice-versa peut, quant à lui, être intrinsèque à l'électromètre. On retrouve également la non-linéarité des courbes qui avait été observée dans la partie précédente.

L'observation des courbes I-V apporte un résultat très intéressant pour le pBQMI butyle sur or (triangles bleus) car cela vient conforter les études de spectroscopie (chapitre 3) sur le caractère potentiellement conducteur de cette molécule. Pour 3V et 270nA, la résistance observée est de 11M Ω et se trouve être plus élevée que pour une molécule archétype comme le décanedithiol qui montre 105M Ω pour 3V et 29nA (Figure 126a). Selon les études spectroscopiques, le pBQMI benzyle semble avoir un potentiel conducteur supérieur au pBQMI butyle. Les courbes I-V montrent un pBQMI benzyle (triangles verts) vingt fois moins conducteur (250M Ω pour 3V et 12nA) que le pBQMI butyle (Figure 126b). Ceci peut s'expliquer par la très faible solubilité du pBQMI benzyle dans l'éthanol qui d'une part ne permet pas de se mettre à la même concentration que les autres molécules et d'autre part, à cause de la présence de cristaux non solubles, de former la jonction moléculaire par pontage des électrodes par un de ces cristaux. D'autre part, les études spectroscopiques ont montré que le pBQMI butyle s'empilait de meilleure façon (proche du cristal) que le pBQMI benzyle avec une distance de 3,2Å entre les molécules et ceci grâce à un couplage Π - Π .

En comparant maintenant une même molécule (pBQMI butyle) sur deux surfaces différentes (Figure 126b), on s'aperçoit que la jonction moléculaire formée par le pBQMI butyle et le nickel (losanges bruns) est moins conductrice (60M Ω pour 3V et 50nA) que celle formée par le pBQMI butyle et l'or. Deux explications sont possibles. Le nickel peut s'oxyder lors de l'expérience, une couche d'oxyde de nickel isolante s'est donc formée en surface, diminuant ainsi la conductivité du système. L'autre possibilité est liée à l'adsorption de cette molécule sur le nickel. Il se pourrait qu'un nombre plus faible de molécules s'adsorbent sur une surface de nickel par rapport à une surface d'or. On n'a pas clairement réussi, lors des études de surface, à prouver l'adsorption du pBQMI butyle sur une surface de nickel par MCQ. Des études spectroscopiques seraient alors utiles, bien qu'elles soient complexes sur les métaux de transitions potentiellement oxydés.

Pour le décanethiol sur or (ronds violets) (Figure 126c), le résultat obtenu est étonnant car il se trouve être largement plus conducteur (10M Ω pour 3V et 295nA) que le décanedithiol sur or (carrés oranges) (105M Ω pour 3V et 29nA), ce qui va à l'encontre de ce qui a été vu lors de l'état de l'art (chapitre 1) où les alcanes dithiolés montraient une résistance plus faible que les alcanes monothiolés. Pour expliquer ce résultat, on va comparer la courbe I-V de la molécule avec celle de l'échantillon avant relaxation (Figure 127).

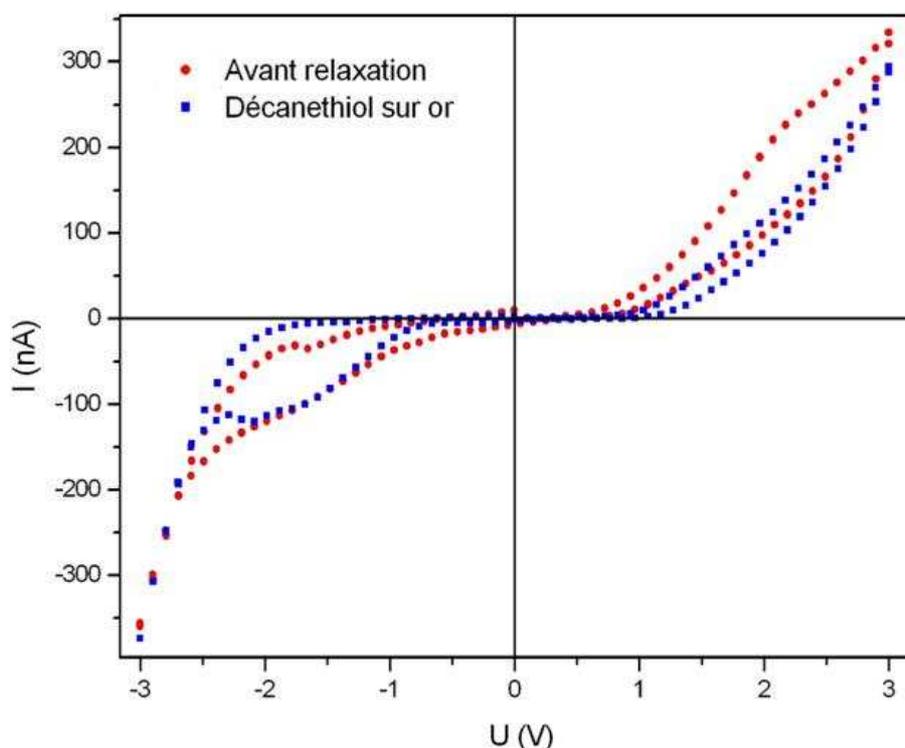


Figure 127 : Comparaison des caractéristiques I-V d'un échantillon avant relaxation (ronds rouges) et d'une jonction moléculaire composée du système décane-thiol sur or (carrés bleus)

En comparant ces courbes I-V, on observe une quasi concordance, notamment au niveau des valeurs maximales de I. Ceci peut s'expliquer par une « faible » relaxation des atomes d'or que les molécules, par tension surfacique ont remis en contact ou alors par l'injection de la solution qui en créant des perturbations à la surface des électrodes a refermé le gap. Ceci montre l'importance des mesures avant la fabrication des jonctions moléculaires.

1.2 Mesure après 16 heures

Une autre série de mesure a été réalisée 15 heures plus tard (Figure 128). Pendant l'intervalle de temps séparant les deux mesures, les échantillons ont été à chaque fois placés en boîte à gants. Ce placement sous atmosphère inerte a permis de minimiser l'altération des échantillons par oxydation par exemple. Ce laps de temps a également permis une évaporation lente de l'éthanol au travers du PDMS ainsi que l'organisation des molécules à la surface des électrodes.

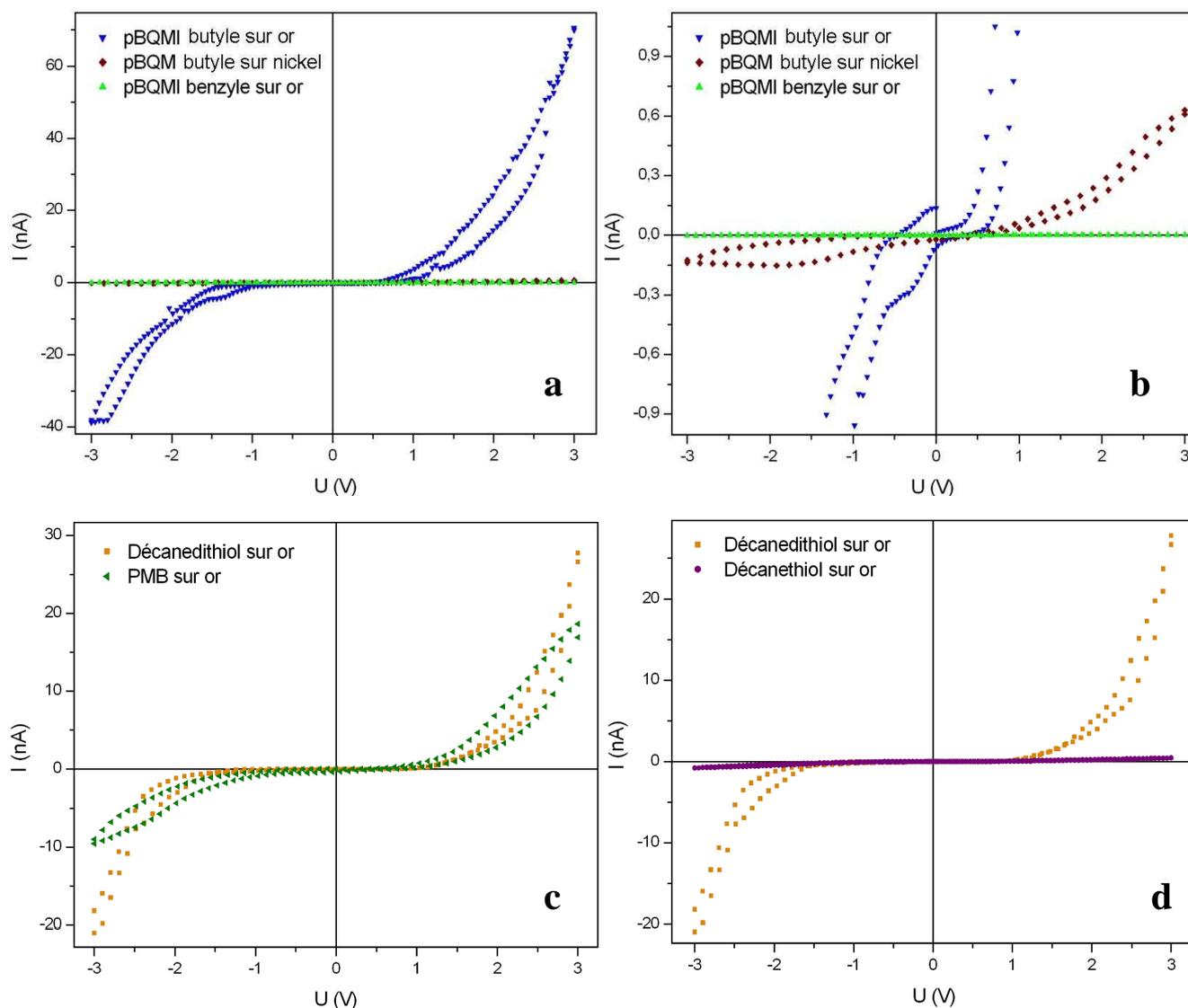


Figure 128 : Comparaison des caractéristiques I-V de jonctions moléculaires composées des systèmes a) pBQMI butyle sur or (triangles bleus), pBQMI butyle sur nickel (losanges bruns) et pBQMI benzyle sur or (triangles verts clairs) pour $I=[-50 ; 80]$ nA. b) pBQMI butyle sur or (triangles bleus), pBQMI butyle sur nickel (losanges bruns) et pBQMI benzyle sur or (triangles verts clairs) pour $I=[-0,95 ; 1,05]$ nA. c) décanedithiol sur or (carrés oranges) et PMB sur or (triangles verts foncés). d) décanethiol sur or (ronds violets) et décanedithiol sur or (carrés oranges).

On remarque sur les Figure 128 qu'après une nuit en boîte à gants, les courants ont tous subi une diminution. Cette diminution n'est pas due à une résistance parallèle parasite du solvant car on a vu dans la première partie qu'il était très faiblement conducteur. La mesure après 1 heure correspond à celle des molécules entre les électrodes mais aussi des molécules présentes en solution. Cette coexistence disparaît pour la mesure après 16 heures avec l'évaporation du solvant. Cette évaporation provoque la précipitation des molécules et on ne mesurerait plus un ensemble de molécules entre deux électrodes métalliques mais une espèce de « croûte » organique peu cristalline se révélant être moins conductrice.

De cette diminution, le pBQMI butyle (triangles bleus) reste le composé le plus conducteur ($42\text{M}\Omega$ pour 3V et 71nA) ce qui confirme le potentiel conducteur de cette molécule (Figure 128a). Le pBQMI butyle sur le nickel (losanges bruns) connaît une chute importante de courant et la résistance est alors élevée ($5\text{G}\Omega$ pour 3V et $0,6\text{nA}$) (Figure 128b). Bien que laissés sous atmosphère inerte pendant la nuit, les contacts de nickel ont probablement été oxydés par de l'oxygène résiduel de la boîte à gants. Rappelons qu'une concentration optimale en oxygène de 1ppm ne correspond qu'à un vide de 10^{-3} mbar, ce qui est très éloigné des conditions UHV nécessaires pour éviter l'oxydation des métaux de transitions. La jonction moléculaire formée par le pBQMI benzyle (triangles verts clairs) semble ne plus être conductrice du tout ($2\text{T}\Omega$ pour 3V et $1,5\text{pA}$) (Figure 128b). Ceci renforce l'idée que lors de la première mesure, nous mesurons un cristal pontant la jonction. En effet, en présence de solvant, un cristal peut se « coller » aux électrodes par capillarité. L'évaporation du solvant aura provoqué une absence d'attache du cristal sur l'électrode et donc la mesure d'un courant de l'ordre du pA, soit le courant de fuite de l'échantillon à vide. Une autre explication possible serait que l'échantillon a connu un problème comme un claquage électrique. Nous manquons hélas de statistique de mesures pour vérifier ces conclusions.

Nous avons également sur la Figure 128c, la courbe I-V du PMB (triangles verts foncés). On remarque que les valeurs obtenues pour cette molécule ($160\text{M}\Omega$ pour 3V et $18,7\text{nA}$) sont inférieures à celles du décanedithiol (carrés oranges) ($107\text{M}\Omega$ pour 3V et 28nA). Ceci est surprenant car il a été vu dans le premier chapitre que pour une technique expérimentale identique, les systèmes Π -conjugués comme le PMB sont nettement plus conducteurs que des systèmes composés uniquement de liaisons σ . Une explication à cela est la stratégie de formation de la jonction moléculaire qui n'est peut être pas des plus adéquates. En effet, on a pu observer la formation d'une couche compacte de PMB sur la jonction. La mesure a donc été probablement faite au travers de cette couche et non sur un système de molécules faisant la jonction entre les électrodes.

On remarque également que certains systèmes connaissent une chute de courant très importante comme le décanethiol (ronds violets) qui passe du système le plus conducteur ($10\text{M}\Omega$ pour 3V et 295nA) à un des systèmes les moins conducteurs ($7\text{G}\Omega$ pour 3V et $0,44\text{nA}$) (Figure 128d). Cependant, ces résultats sont plus en accord avec ceux vus lors de l'état de l'art car le décanethiol se révèle être moins conducteur que le décanedithiol ($107\text{M}\Omega$ pour 3V et 28nA).

2 Etudes spéciales

2.1 Influence du rinçage

L'influence du rinçage sur la jonction moléculaire formée par le décanedithiol et l'or a été étudiée. En premier lieu, le système a été rincé avec environ 2ml d'éthanol. Ce rinçage a eu pour but d'éliminer toutes les molécules qui ne se sont pas chimisorbées sur les électrodes d'or c'est-à-dire toutes celles qui n'ont pas formé une liaison thiolate (Au-S). Suite au rinçage, une nouvelle mesure a été faite (Figure 129).

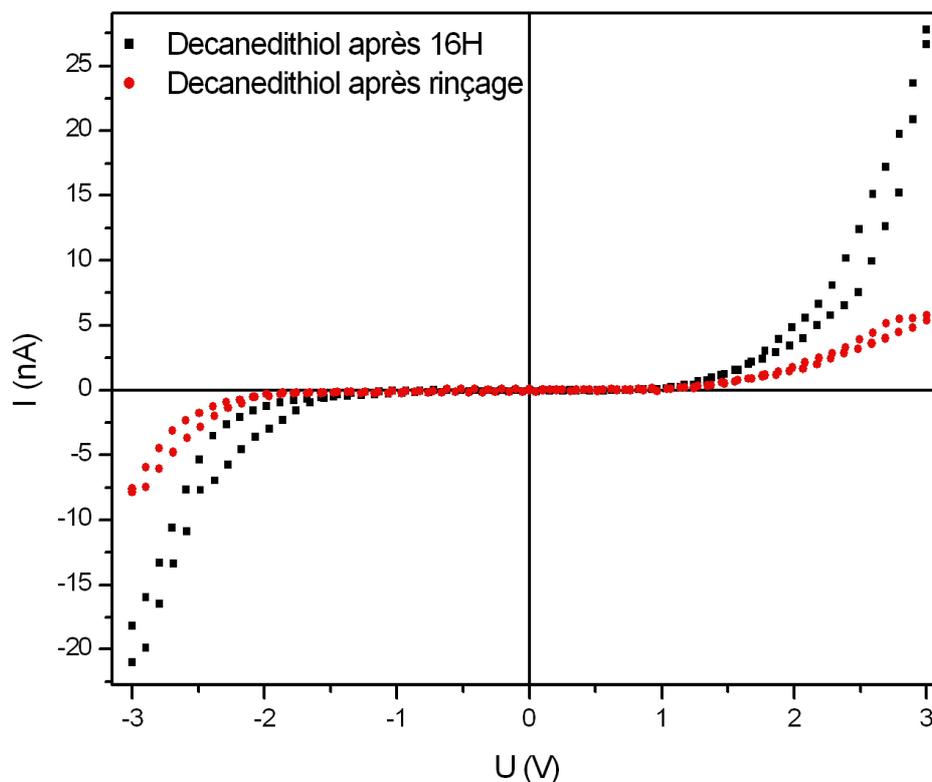


Figure 129 : Comparaison des caractéristiques I-V d'une jonction moléculaire formée par le décanedithiol sur l'or 16 heures après l'injection de la molécule (carrés noirs) et après rinçage (ronds rouges)

Une nouvelle diminution de courant est observée. Il n'est plus que de 5,7nA pour 3V soit 526G Ω contrairement aux 108M Ω obtenus pour la mesure après 16 heures. Cette diminution peut s'expliquer par la baisse du nombre de molécules dans la jonction moléculaire.

L'influence du rinçage a également été étudiée en mesurant l'évolution du courant en fonction du temps. Pour cela, le voltage a été fixé à une valeur de 2V à laquelle correspondait une valeur de courant de 2nA soit une résistance de l'ordre du G Ω . Le résultat est illustré Figure 130. Le protocole expérimental est le suivant : le système est d'abord laissé sans perturbation

pendant environ 20 secondes, puis l'éthanol est injecté en continu pendant environ 110 secondes et laissé de nouveau au repos après l'injection afin de voir le comportement du système.

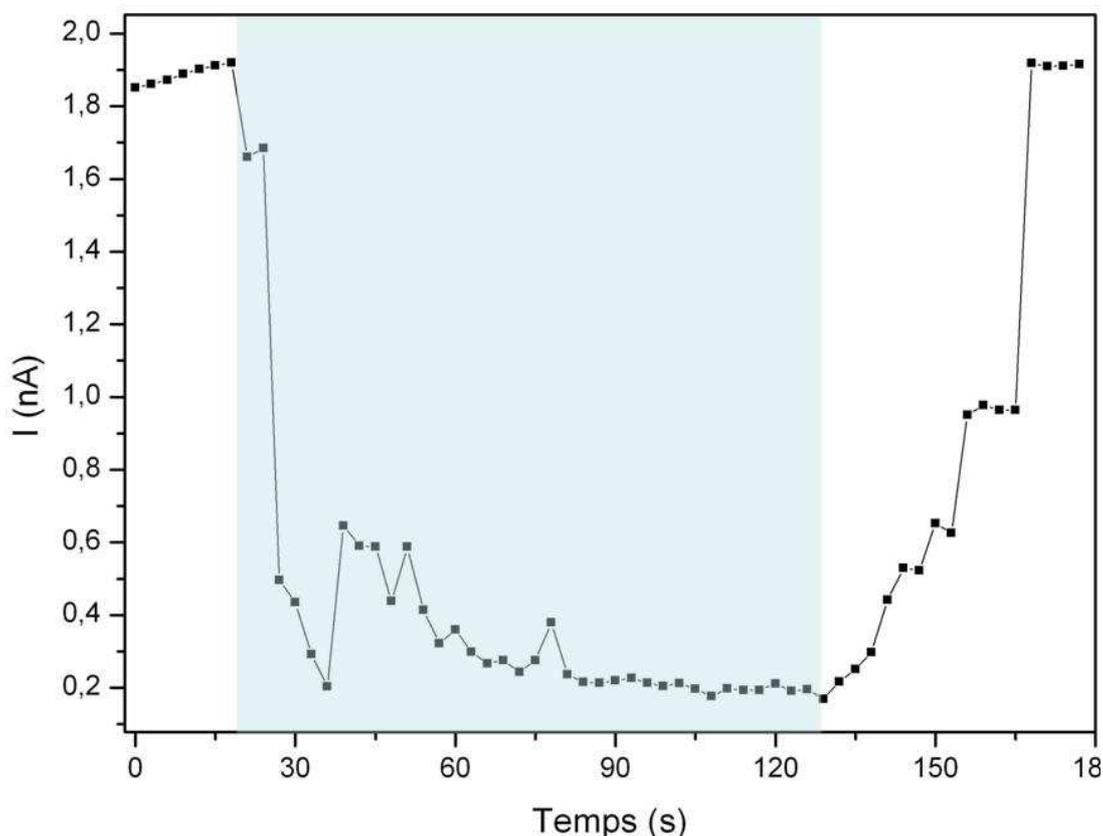


Figure 130 : Caractéristique I-t du rinçage du système décanedithiol sur or. Le rinçage en continu à l'éthanol est légendé par la zone bleue

On peut remarquer qu'au début du rinçage, le courant diminue de façon assez brutale et met environ une minute avant de se stabiliser à une valeur de 0,2nA. Lors de l'arrêt de l'injection en continu et de la fin du rinçage, on observe que la valeur du courant augmente de manière similaire à la descente et se stabilise au bout de 30s à la valeur de départ c'est-à-dire 2nA. Au cours de l'injection, le système a perdu une décade de courant. On peut expliquer ce phénomène en supposant que, bien que chimisorbées par les deux extrémités, une des extrémités de la molécule se désorbe lors du rinçage en continu pour venir se réadsorber une fois le rinçage terminé.

Il est également possible que l'on mesure un ensemble interdigité de molécules et que le flux de solvant ouvre et ferme l'ensemble de molécules. Des mesures sur le décanethiol ont cependant montré un comportement irréversible, ce qui tendrait à confirmer le modèle décrit en Figure 131.

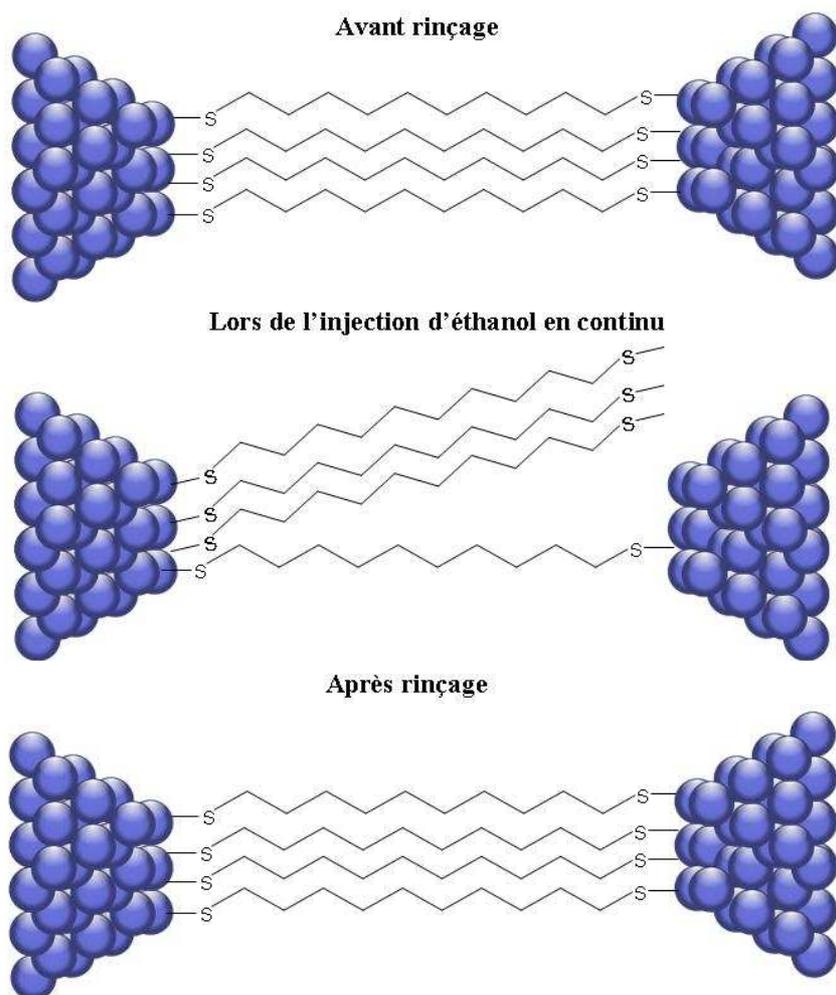


Figure 131 : Représentation schématique du comportement supposé des molécules de décanedithiol entre les électrodes d'or avant, pendant et après le rinçage en continu avec l'éthanol

La Figure 131 illustre ce qui pourrait se passer au niveau de la jonction moléculaire lors du rinçage. La plupart des molécules se désorbent d'une électrode avec un côté de désorption non préférentiel pendant que quelques molécules restent accrochées des deux côtés afin de conserver la jonction moléculaire, ce qui explique la chute sans l'absence totale de courant.

2.2 Cinétique de réaction

Une autre étude spéciale effectuée est le suivi de la réaction de formation du PMB. Pour cela on applique une faible tension de manière à ne pas perturber le système (50mV) et l'évolution du courant en fonction du temps a été enregistrée. Cette évolution est représentée Figure 132.

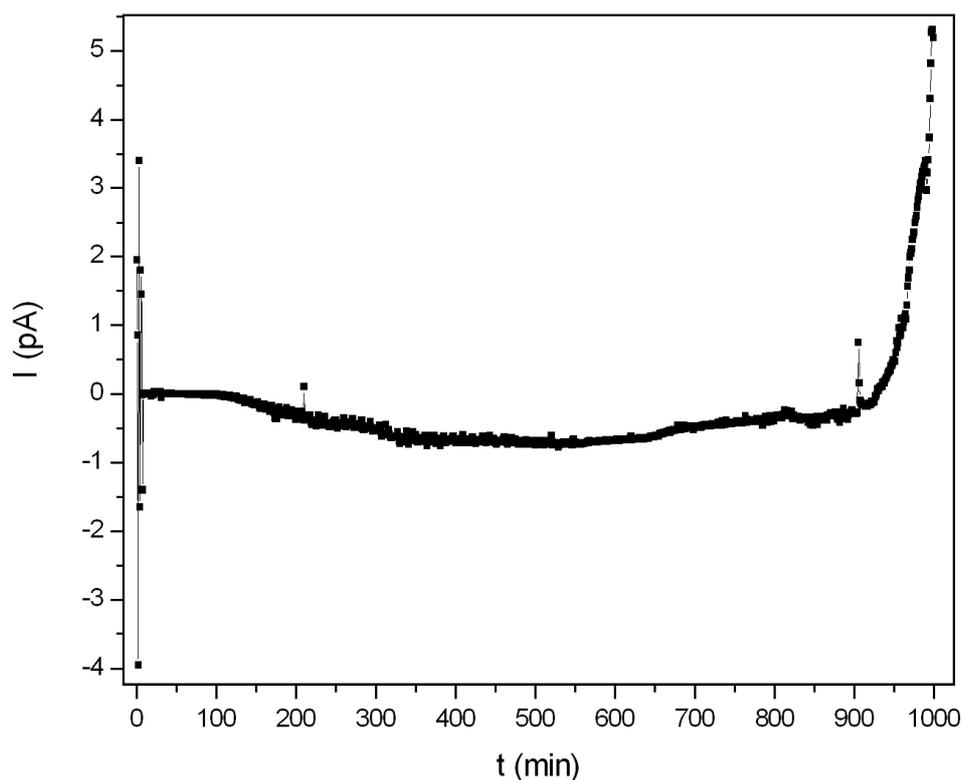


Figure 132 : Caractéristique I-t du suivi de la réaction chimique in-situ du PMB et amenant à la formation d'une jonction moléculaire avec cette molécule.

On peut remarquer que le système met d'abord quelques minutes à se stabiliser. Comme le TDA vient d'être injecté, il faut un certain temps pour que le système qui a été perturbé par l'injection se stabilise. Le système est stable pendant environ 900 minutes (15 heures) et le courant mesuré est inférieur au pA pour 50mV appliqués. En revanche, la courant commence à augmenter au bout d'environ 930 minutes (15 heures 30 minutes). Cette augmentation de courant indique que du courant passe au travers de la jonction et que celle-ci s'est faite par la formation du PMB. La valeur du temps obtenue pour l'augmentation du courant est relativement en bonne concordance avec les données obtenues par MCQ où nous estimions à 16 heures la cinétique de réaction entre le 4-ATP et le TDA (chapitre 3). Ceci renforce l'idée que le PMB s'est formé et a créé la jonction moléculaire.

Dans cette seconde partie, on a vu en premier lieu les études comparatives entre les molécules puis en second les résultats d'études particulières. Les études comparatives des molécules ont notamment montré que le pBQMI butyle s'avère être un système très intéressant pour l'électronique moléculaire avec une conductivité 10 fois supérieure à celle du décanedithiol sur l'or. Il a également montré un potentiel conducteur intéressant sur une surface de nickel mais cependant, la conductivité décroît à cause de l'altération probable de la surface de nickel. Le travail sous atmosphère inerte serait alors à envisager sérieusement. La stratégie

adoptée pour le PMB ne semble pas être des plus optimales car les courants obtenus sont inférieurs à ceux du décanedithiol ce qui va à l'encontre des résultats obtenus dans la littérature. Il en va de même pour le pBQMI benzyle qui selon les études spectroscopiques montrait une aptitude conductrice supérieure à celle du pBQMI butyle. Cependant, sa non solubilité dans l'éthanol n'a pas permis de se placer dans les mêmes conditions expérimentales de concentration que pour les autres molécules.

On a vu l'influence du rinçage à l'éthanol sur le système composé par le décanedithiol et l'or. Cette étude a été divisée en deux parties. Nous avons d'abord établi la caractéristique I-V suite au rinçage. Celle-ci a montré une nouvelle baisse du courant par rapport à la mesure après 16 heures. Ensuite, nous avons fixé la tension à 2V et étudié la variation du courant en fonction du temps. Pour cela, on est parti du système au repos, puis on lui a injecté de l'éthanol pendant un certain temps et on l'a laissé de nouveau au repos. Lors de l'injection, le courant chute d'un ordre de grandeur mais lors de l'arrêt du rinçage, le système est revenu à son état initial. La jonction obtenue serait donc stable. Cette expérience montre l'intérêt de combiner microfluidique et étude de jonction moléculaire.

La cinétique de formation du PMB a été suivie par mesure du courant à potentiel fixe en fonction du temps. Les résultats de la courbe I-t ont montré une augmentation de courant exponentielle au bout de 15 heures 30 minutes impliquant que la réaction in-situ entre le 4-ATP et le TDA a eu lieu et que le PMB a formé la jonction moléculaire. Ces résultats sont en bonne concordance avec les résultats obtenus par MCQ sur la formation in situ du PMB où nous avons trouvé une cinétique de réaction d'environ 16 heures.

Conclusions, perspectives et améliorations

Dans une première partie, les mesures tests ont été effectuées pour déterminer si l'échantillon est utilisable pour l'étude d'une jonction moléculaire. Ces mesures tests comprennent les mesures à vide des échantillons c'est-à-dire celles qui sont réalisées avant toute utilisation, les mesures en présence du solvant seul (l'éthanol) et les mesures après l'électrochimie. Les mesures à vide et après électrochimie sont systématiques, elles sont réalisées à chaque fois pour chaque échantillon. Les mesures sous éthanol, elles, n'ont été effectuées qu'un nombre limité de fois en montrant toujours une bonne reproductibilité. La plupart de ces mesures, excepté pour la mesure après électrochimie avant relaxation, ont montré des courants inférieurs à la dizaine de pA.

Les mesures comparatives des molécules ont donné des résultats à la fois intéressants et surprenants. Intéressants pour le pBQMI butyle qui s'avère être un système conducteur prometteur et surprenants pour le PMB et le pBQMI benzyle. Cependant pour ces deux derniers, la stratégie de formation de la jonction ou la technologie utilisée semblent être à l'origine du problème.

Au fur et à mesure des expériences effectuées, les améliorations technologiques nécessaires sont apparues plus clairement.

Problèmes technologiques :

La méthodologie choisie s'est avérée très fastidieuse. En effet, pour réaliser un échantillon, de la lithographie optique aux mesures de la jonction moléculaire, il nous fallait, dans le meilleur des cas, une semaine. Une des solutions serait de faire n jonctions en parallèle. Mais ceci demanderait de repenser le design de l'échantillon et l'approche de mesure électrique (design parallèle pour l'électrochimie, multiplexeur pour les caractéristiques I-V). Ce changement de design est actuellement à l'étude. La méthodologie a donc limité lourdement le nombre d'expériences faites (huit au total), bien que les graphiques présentés ont montré des résultats reproductibles et convaincants.

Une technique qui permettrait de ne plus utiliser la microfluidique et donc de ne plus avoir de problème de fuite, de canal obstrué ou de compatibilité chimique serait de procéder par trempage. Pour cela, l'échantillon serait recouvert d'une couche de SiO₂ protectrice avec une fenêtre au niveau des pistes de microsoudure et une petite fenêtre de 5*300µm² au niveau de la jonction. Ce système permettrait de tremper l'échantillon dans n'importe quel électrolyte et

n'importe quelle solution organique. Grâce à cela, on pourrait former le PMB par trempage successif dans les solutions de 4-ATP et de TDA afin de créer une réaction en surface et de ce fait, former de la jonction moléculaire. Le trempage permettant d'utiliser n'importe quel solvant organique, le pBQMI benzyle pourra être solubilisé dans le solvant adéquat et être étudié à la concentration voulue.

Une autre solution à envisager pour la formation de la jonction moléculaire avec le PMB en gardant la microfluidique serait une injection lente, continue et contrôlée pour éviter la précipitation massive du produit dans le canal microfluidique.

Mesures complémentaires :

L'influence du rinçage sur la jonction moléculaire n'a été mesurée que pour le décanedithiol. Cette mesure doit être rendue systématique pour tous les systèmes étudiés afin de voir ceux qui y sont plus ou moins sensibles. La concentration des solutions est un paramètre qui est resté fixe. Il faudrait le faire varier afin de voir son influence sur les mesures.

Le PMB est une molécule qui peut s'isomériser. Une fois la technique d'étude maîtrisée, il sera intéressant de voir si l'isomérisation de la molécule a une influence ou non sur la conductivité du système.

Les résultats obtenus avec le pBQMI butyle sont très encourageants. Des études complémentaires seraient tout de même à envisager. L'application du potentiel lors de l'injection pour l'orientation des molécules selon leur dipôle est restée fixe. On pourrait étudier l'influence de ce potentiel tant en norme qu'en signe et voir l'influence, notamment du signe, sur ces molécules dipolaires. Il faudra aussi envisager l'étude des pBQMI avec des électrodes magnétiques sous champ magnétique. Deux essais ont été tentés mais ils se sont avérés infructueux à cause soit de l'oxydation avancée du nickel rendant le système faiblement conducteur soit par un claquage électrique de la jonction.

L'étude d'alcanes de longueurs différentes serait intéressante à réaliser afin de déterminer le facteur β décrit dans le chapitre un et voir si, par notre technique expérimentale, nous nous situons bien dans la valeur expérimentale trouvée dans l'article d'Akkerman et al⁴¹.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de mettre en place un protocole d'études de transport électrique au travers de molécules, dans la perspective de faire des études de transport dépendant du spin. La première étape a consisté à identifier des molécules candidates. Nous avons choisi un alcane dithiol, système très étudié dans la littérature, afin de valider notre approche. Une molécule conjuguée, que l'on peut synthétiser pas-à-pas, nous est apparue comme une bonne candidate permettant un maximum de flexibilité de synthèse. Enfin, nous avons identifié une molécule possédant un dipôle intrinsèque (pBQMI), originale pour des études d'électronique moléculaire, permettant d'optimiser l'injection de charges dans l'espaceur organique. L'étude s'est effectuée en deux volets. Avant de procéder aux caractérisations électriques des molécules, il a été nécessaire de connaître l'adsorption de celles-ci sur une surface. Deux types de techniques différentes ont été mis en jeu : une technique gravimétrique (MCQ) et des techniques spectroscopiques. La MCQ a permis de caractériser l'adsorption et la formation in situ du PMB (molécule conjuguée) sur l'or puis sur le nickel. Le PMB ayant déjà été caractérisé dans la littérature avec d'autres techniques, la MCQ a pu être validée et appliquée aux pBQMI avec de bons résultats d'adsorption pour le pBQMI butyle sur l'or et des résultats d'adsorption plus mitigés pour le pBQMI éther sur l'or et le pBQMI butyle sur le nickel. Les techniques spectroscopiques ont été utilisées pour les pBQMI. Elles ont permis, non seulement, de caractériser l'accroche de ces molécules sur une surface d'or mais aussi de pouvoir définir un éventuel potentiel conducteur de la molécule. Deux molécules ont attiré notre attention de part leurs propriétés conductrices : les pBQMI butyle et benzyle.

La deuxième partie a consisté en la mise au point d'une technique originale pour l'électronique moléculaire et de l'appliquer aux pBQMI. L'originalité du dispositif expérimental est venue de l'utilisation d'un système « lab-on-chip » permettant un échange rapide de fluide. Cette technologie a servi à caractériser électriquement dans un premier temps des molécules archétypes afin de la valider, puis de passer à la mesure du courant au travers des pBQMI.

La préparation d'un échantillon est un processus en plusieurs étapes combinant des techniques de nanofabrication (lithographie optique et électronique), de microfluidique et d'électrochimie. Une période de mise en place du procédé technologique a été nécessaire. Cette période s'est avérée relativement longue avec le développement du laboratoire et des équipements en salle blanche. Chaque étape, lithographie optique et électronique, microfluidique et électrochimie a dû être optimisée de manière rigoureuse afin d'obtenir des échantillons reproductibles avec des gaps en dessous de 50nm.

En mesurant dans un premier temps un alcanedithiol qui a montré une certaine conduction au travers d'électrodes d'or, nous avons considéré la validité de notre méthode et pu procéder à la caractérisation d'autres molécules. Ces mesures ont permis de révéler une aptitude conductrice des plus intéressantes pour le pBQMI butyle sur l'or et le nickel faisant de lui un sérieux candidat pour l'électronique moléculaire et ses applications en électronique de spin. En procédant aux études de l'influence du rinçage sur une jonction avec le décanedithiol, nous avons pu voir la stabilité pour des systèmes dithiolés. Les mesures électriques ont également permis de nous rendre compte des problèmes technologiques liés à notre dispositif expérimental.

Perspectives

De nombreuses perspectives et améliorations sont à envisager pour augmenter l'efficacité du procédé. De manière générale, un travail en boîte à gants permettrait de réduire tous problèmes liés à l'oxydation et donc à la détérioration de l'échantillon et notamment des électrodes de nickel. L'idéal serait de pouvoir travailler intégralement en boîte à gants à partir de l'étape d'électrochimie.

Le design de l'échantillon doit être revu afin notamment d'avoir plusieurs jonctions sur un même échantillon. Ceci permettrait la réalisation de statistique sur les mesures et de disposer de jonctions de « rechange » si l'une d'entre elles s'avère être défectueuse. En effet, dans le design utilisé au cours de ma thèse, un échantillon inutilisable entraînait la préparation d'un nouveau (pose de la microfluidique, bonding et mesures tests) et donc une perte de temps non négligeable. Il est également possible, en gardant éventuellement le design actuel, de retirer la microfluidique et de travailler par trempage de l'échantillon moyennant une étape de lithographie optique visant à protéger l'échantillon d'une couche de SiO₂ ouverte sur les pistes de bonding et la jonction. Ceci permettrait de retirer le dispositif microfluidique et d'éliminer les problèmes d'adhésion du PDMS sur l'échantillon, de fuites, de bouchage des canaux et de compatibilité de la microfluidique avec les solvants qui sont souvent les problèmes rendant l'échantillon inutilisable. Le protocole expérimental consisterait alors à tremper la jonction dans différents récipients contenant les solutions électrolytiques, moléculaires et de rinçage. Le travail en boîte à gants serait ici indispensable pour minimiser l'absorption d'oxygène dans l'électrolyte ou d'eau dans la solution moléculaire. Il faudrait également envisager la mise en place d'une électrode de grille en aluminium oxydée par de l'oxyde d'aluminium. Cette électrode située sous la jonction permettrait, par application d'une

tension au travers, de jouer sur les niveaux d'énergie de la molécule. Nous pourrions ainsi voir si le courant au travers des pBQMI est sensible à cette tension et à quel niveau.

En ce qui concerne les molécules, diverses études peuvent être faites. Même s'il est difficile de comparer les résultats des caractérisations électriques obtenues avec ceux de la littérature, un bon moyen pour valider une nouvelle technique d'étude est la détermination du facteur β comme vu dans le chapitre un. Pour cela, il faudrait faire l'étude du transport au travers d'alcane mono et di-thiolés et de molécules Π -conjuguées de longueurs différentes et comparer le facteur β déterminé par notre technique pour les deux types de molécules avec les valeurs moyennes obtenues dans la littérature. Les pBQMI sont des molécules très prometteuses dont les résultats intéressants que ce soit du point de vue spectroscopique ou des caractéristiques I-V ont débouché sur le dépôt d'un brevet. Cependant, nous ne sommes qu'au début de l'étude étant donné la variété de molécules obtenues par la modulation des groupements terminaux. Tout d'abord, la caractérisation de surface par MCQ demande encore quelques travaux notamment concernant l'adsorption des pBQMI sur le nickel. En effet, les résultats obtenus ont montré un comportement inattendu. En ce qui concerne les mesures électriques, de nombreux essais restent à réaliser. Lors de l'adsorption sous champ électrique, le même champ constant a été appliqué. Il serait intéressant de voir l'influence de ce champ en norme et en signe sur l'adsorption des molécules. La taille du gap serait aussi un paramètre sur lequel il faudrait jouer afin de déterminer jusqu'à quelle distance de gap et sous quel champ électrique, les molécules peuvent s'ordonner selon leur moment dipolaire et former la jonction moléculaire. Comme la conduction d'une de ces molécules au travers d'électrodes de nickel a été montrée, des études sous champ magnétique sont à réaliser afin de voir l'éventuelle influence de ces molécules sur le transport polarisé en spin. Un système doit cependant être mis en place afin d'éviter les claquages d'échantillon que nous avons rencontrés lors du transfert de l'échantillon sur le cryostat ou lors du pompage pour la mise sous vide et à très basses températures.

Références bibliographiques

- ¹ <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleId=2446#2-7> (consulté le 01/05/2010)
- ² Mann B. et al, *Tunneling through fatty acid salt monolayers*, **Journal of applied physics** (1971), 42
- ³ Aviram, A. et al, *Molecular rectifier*, **Chemical Physics Letters** (1974), 29
- ⁴ Cuniberti G et al, *Introducing Molecular Electronics*, **Berlin: Springer** (2005)
- ⁵ Moore G.E., *Cramming more components onto integrated circuits*, **Electronics** (1965), 38
- ⁶ Nitzan A. et al, *Electron transport in molecular wire junctions*, **Science** (2003), 300
- ⁷ Heath J.R. et al, *Molecular electronics*, **Physics Today** (2003), May issue
- ⁸ Joachim C. et al, *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*, **Nature** (2000), 408
- ⁹ Naber W.J.M. et al, *Organic spintronics*, **Journal of Physics D: Applied Physics** (2007), 40
- ¹⁰ Zuppiroli L. et al, *Hopping in disordered conducting polymers*, **Physical Review B** (1994), 50
- ¹¹ De Boer R.W.I. et al, *Organic single-crystal field-effect transistors*, **Physica Status Solidi** (2004), 201
- ¹² Vissenberg M.C.J.M et al, *Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors*, **Physical Review B** (1998), 57
- ¹³ Nelson S. F. et al, *Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors* **Applied Physics Letters** (1998), 72
- ¹⁴ Coehoorn R. et al, *Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder*, **Physical Review B** (2005), 72
- ¹⁵ Hannewald K. et al, *Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals*, **Physical Review B** (2004), 69
- ¹⁶ Horowitz G., *Tunneling Current in Polycrystalline Organic Thin-Film Transistors*, **Advanced Functional Materials** (2003), 13
- ¹⁷ Silinsh E. A. et al, *Organic Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena*, **New York: AIP** (1994)
- ¹⁸ Farchioni R. et al, *Organic Electronic Materials*, **Berlin: Springer** (2001)

-
- ¹⁹ Klauk H., *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, **Weinheim: Wiley-VCH** (2006)
- ²⁰ Dimitrakopoulos C. D. et al, *Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics*, **Advanced Functionnal Materials** (2002), 14
- ²¹ Chua L.L. et al, *General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors*, **Nature** (2005), 434
- ²² Jarrett C. P. et al, *Transport studies in C₆₀ and C₆₀/C₇₀ thin films using metal-insulator-semiconductor field-effect transistors*, **Synthetic Metals** (1996), 77
- ²³ Katz H. E. et al, *A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility*, **Nature** (2000), 404
- ²⁴ De Boer R.W. I. et al, *Influence of the gate leakage current on the stability of organic single-crystal field-effect transistors*, **Applied Physics Letters** (2005), 86
- ²⁵ Pope M. et al, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, New York: **Oxford University Press** (1999)
- ²⁶ Chance R. R. et al, *Bipolaron transport in doped conjugated polymers*, **Physical Review B** (1984), 29
- ²⁷ Johansson Å. et al, *Polaron Dynamics in a System of Coupled Conjugated Polymer Chains*, **Physical Review Letters** (2001), 86
- ²⁸ Stoneham A. M. et al, *Understanding electron flow in conducting polymer films: injection, mobility, recombination and mesostructure*, **Journal of Physics: Condensed Matter** (2002), 14
- ²⁹ Stassen A. F. et al, *Influence of the gate dielectric on the mobility of rubrene single-crystal field-effect transistors*, **Applied Physics Letters** (2004), 85
- ³⁰ Hulea I. N. et al, *Tunable Fröhlich polarons in organic single-crystal transistors*, **Nature Materials** (2006), 5
- ³¹ Park Y. D. et al, *Interface engineering in organic transistors*, **Materials Today** (2007), 10
- ³² Davids P. S. et al, *Device model for single carrier organic diodes*, **Journal of applied physics** (1997), 82
- ³³ Campbell S. J., *Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices*, **Journal of vacuum science and technology A** (2003), 21
- ³⁴ Wang et al, *Electron tunnelling in self-assembled monolayers*, **Report on Progress in Physics** (2005), 68
- ³⁵ Zhou C. et al, *Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures*, **Applied Physics Letters** (1997), 71

-
- ³⁶ Chen J et al., *Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device*, **Science** (1999), 286
- ³⁷ Xu B. et al, *Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions*, **Science** (2003), 301
- ³⁸ Wold D.J. et al, *Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions*, **Journal of chemical physics B** (2002), 106
- ³⁹ Cui X. D. et al, *Changes in the electronic properties of a molecule when it is wired into a circuit*, **Journal of Physical Chemistry B** (2002), 106
- ⁴⁰ Slowinski et al, *Mercury–mercury tunneling junctions. 1. Electron tunneling across symmetric and asymmetric alkanethiolate bilayers*, **Journal of American Chemical Society** (1999), 121
- ⁴¹ Akkermann H.B. et al, *Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers*, **Journal of Physics : Condensed Matter** (2008), 20
- ⁴² Becucci L. et al, *Surface charge density measurements on mercury electrodes covered by phospholipid monolayers*, **Journal of Electroanalytical Chemistry** (1996), 413
- ⁴³ Slowinski K. et al, *Through-bond and chain-to-chain coupling. Two pathways in electron tunneling through liquid alkanethiol monolayers on mercury electrodes*, **Journal of American Chemical Society** (1997), 119
- ⁴⁴ Haag R. et al, *Electrical breakdown of aliphatic and aromatic self-assembled monolayers used as nanometer-thick organic dielectrics*, **Journal of American Chemical Society** (1999), 121
- ⁴⁵ Love J. C. et al, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, **Chemical Review** (2005),105
- ⁴⁶ Wang W. et al, *Electrical characterization of metal–molecule–silicon junctions*, **Superlattice Microstructure** (2003), 33
- ⁴⁷ De Boer B. et al, *Metallic contact formation for molecular electronics: interactions between vapor-deposited metals and self-assembled monolayers of conjugated mono- and dithiols*, **Langmuir** 20 (2004),1539
- ⁴⁸ Haynie B. C. et al, *Adventures in molecular electronics: how to attach wires to molecules*, **Applied Surface Science** (2003), 203/204
- ⁴⁹ Liao J. et al, *Reversible formation of molecular junctions in 2D nanoparticle arrays* **Advanced Materials** (2006), 18
- ⁵⁰ Huang S. et al, *Self-organization of a two-dimensional array of gold nanodots encapsulated by alkanethiol*, **Japanese Journal of Applied Physics** (1998), 37

-
- ⁵¹ Huang S. et al, *Formation of a large-scale Langmuir–Blodgett monolayer of alkanethiol-encapsulated gold particles*, **Journal of vacuum science and technology B** (2001), 19
- ⁵² Huang S. et al, *Experimental conditions for a highly ordered monolayer of gold nanoparticles fabricated by the Langmuir–Blodgett method*, **Journal of vacuum science and technology B** (2001), 19
- ⁵³ Santhanam V. et al., *Microcontact printing of uniform nanoparticle arrays*, **Nano Letters** (2004), 4
- ⁵⁴ Bernard L., *Expanding the horizon of molecular electronics via nanoparticle assemblies*, **Thèse de doctorat** (2006)
- ⁵⁵ Liao J. et al., *Reversible Formation of Molecular Junctions in 2D nanoparticle Arrays*, **Advanced Materials** (2006), 18
- ⁵⁶ Wold J. D. et al, *Formation of metal–molecule–metal junctions: microcontacts to alkanethiol monolayers with a conducting AFM tip*, **Journal of American Chemical Society** (2000),122
- ⁵⁷ Engelkes V. B. et al, *Length-dependent transport in molecular junctions based on SAMS of alkanethiols and alkanedithiols: effect of metal work function and applied bias on tunnelling efficiency and contact resistance*, **Journal of American Chemical Society** (2004),126
- ⁵⁸ Binnig G. et al, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, **Applied Physics Letters** (1982)
- ⁵⁹ Hallbäck A. S. et al, *Inelastic electron tunneling spectroscopy on decanethiol at elevated temperatures*, **Nano Letters** (2004), 4
- ⁶⁰ Li W. et al, *Self-Assembly of n-alkanethiolate monolayers on silver nanostructures: determination of the apparent thickness of the monolayer*, **Journal of Physical Chemistry** (1994), 98
- ⁶¹ Yang Y. C. et al, *In situ scanning tunneling microscopy of 1,6-hexadecanedithiol, 1,9-nonanedithiol, 1,2-benzenedithiol, and 1,3-benzenedithiol adsorbed on Pt(111) electrodes*, **Langmuir** (2006), 22
- ⁶² Yang G. et al, *New insights for self-assembled monolayers of organothiols on Au(111) revealed by scanning tunneling microscopy*, **Journal of Physical Chemistry B** (2003),107
- ⁶³ Zhang H. M. et al, *Self-assembly of normal alkanes on the Au(111) surfaces*, **Chemical European Journal** (2004), 10
- ⁶⁴ Muller C. J. et al, *Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction*, **Physica C** (1992), 191
- ⁶⁵ Gonzales T.M. et al., *Electrical conductance of molecular junctions by a robust statistical analysis*, **Nanoletters** (2006), 6

-
- ⁶⁶ Park H. et al, *Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration*, **Applied Physics Letters** (1999), 75
- ⁶⁷ Noguchi Y. et al, *Fabrication of Au–molecule–Au junctions using electromigration method*, **Thin Solid Films** (2006), 499
- ⁶⁸ Selzer Y. et al, *Effect of local environment on molecular conduction: isolated molecule versus self-assembled monolayer*, **Nano Letters** (2005), 5
- ⁶⁹ Park J. et al, *Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors*, **Nature** (2002), 417
- ⁷⁰ Liang W. et al, *Kondo resonance in a single-molecule transistor*, **Nature** (2002), 417
- ⁷¹ Noguchi Y. et al., *Fabrication of Au–molecule–Au junctions using electromigration method*, **Thin Film Solid** (2006), 499
- ⁷² Akkerman H. B. et al, *Towards molecular electronics with large-area molecular junctions*, **Nature** (2006), 441
- ⁷³ Wang W. et al, *Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices*, **Physical Review B** (2003), 68
- ⁷⁴ Haiss W. et al, *Measurement of single molecule conductivity using spontaneous formation of molecular wires*, **Physical Chemistry Chemical Physics** (2004), 6
- ⁷⁵ Salomon A. et al, *Comparison of electronic transport measurements on organic molecules*, **Advanced Materials** (2003), 15
- ⁷⁶ Selzer Y. et al, **Personnal communication** (2003)
- ⁷⁷ Kushmerick J. G. et al, *Effect of bond-length alternation in molecular wires*, **Journal of American Chemical Society** (2002), 124
- ⁷⁸ Reichert J. et al, *Driving Current through Single Organic Molecules*, **Physical review Letters** (2002), 88
- ⁷⁹ Chen J. et al, *Electronic transport of molecular systems*, **Chemical Physics** (2002), 281
- ⁸⁰ Kushmerick J. G. et al., *Metal-Molecule Contacts and Charge Transport across Monomolecular Layers: Measurement and Theory*, **Physical Review Letters** (2002), 89
- ⁸¹ Sanvito S. et al, *Molecular-Spintronics: the art of driving spin through molecules*, **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience** (2006), 3
- ⁸² Davies J.H.et al, *The Physics of Low-dimensional Semiconductors : An Introduction*, **Cambridge University Press** (1997)
- ⁸³ Serrano J. et al, *Spin–orbit splitting in diamond: excitons and acceptor related states*, **Solid State Communication** (2000) 113

-
- ⁸⁴ Kikkawa J.M. et al, *Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs*, **Physical review Letters** (1998), 80
- ⁸⁵ Khaetskii A. et al, *Electron spin evolution induced by interaction with nuclei in a quantum dot*, **Physical Review B** (2003), 67
- ⁸⁶ Julliere M., *Tunneling between ferromagnetic films*, **Physical Letters A** (1975), 54
- ⁸⁷ Tsukagoshi K. et al, *Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube*, **Nature (London)** (1999), 401
- ⁸⁸ Dediu V. et al, *Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor*, **Solid State Communication** (2002), 122, 181-184.
- ⁸⁹ http://en.wikipedia.org/wiki/Giant_magnetoresistance#Spin_valve_GMR
- ⁹⁰ Rocha A. R., *Towards molecular spintronics*, **Nature Materials** (2005), 4
- ⁹¹ Bogani L. et al, *Molecular spintronics using single-molecule magnets*, **Nature** (2008), 7
- ⁹² Christou G. et al, *Single-molecule magnets*, **Materials Research Society Bulletins** (2000), 25
- ⁹³ Gatteschi D. et al, *Molecular Nanomagnets*, **Oxford Univ. Press, New York** (2007)
- ⁹⁴ Wahl P. et al, *Exchange interaction between single magnetic adatoms*, **Physical Review Letters** (2007), 98
- ⁹⁵ Hirjibehedin C. F. et al, *Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network*, **Science** (2007), 317
- ⁹⁶ Cornia A. et al, *Preparation of novel materials using SMMs*, **Structure and Bonding** (2006), 122
- ⁹⁷ Naitabdi A. et al, *Self-assembly and magnetism of Mn12 nanomagnets on native and functionalized gold surfaces*, **Advanced Materials** (2005), 17
- ⁹⁸ Timm C. et al, *Spin amplification, reading, and writing in transport through anisotropic magnetic molecules*, **Physical Review B** (2006), 73
- ⁹⁹ Elste F. et al, *Transport through anisotropic magnetic molecules with partially ferromagnetic leads: Spin-charge conversion and negative differential conductance*, **Physical Review B** (2006), 73

-
- ¹⁰⁰ Bain C. D. et al, *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold*, **Journal of American Chemical Society** (1989), 111
- ¹⁰¹ Nuzzo R.G. et al, *Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on gold(111). Implications for molecular self-assembly on gold surfaces*, **Journal of American Chemical Society** (1987), 109
- ¹⁰² Hasan M. et al, *The Fate of Sulfur-Bound Hydrogen on Formation of Self-Assembled Thiol Monolayers on Gold: ¹H NMR spectroscopic Evidence from Solutions of Gold Clusters*, **Journal of American Chemical Society** (2002), 124
- ¹⁰³ Andreoni W. et al, *Density functional theory approach to thiols and disulfides on gold: Au(111) surface and clusters*, **International Journal of Quantum Chemistry** (2000), 80
- ¹⁰⁴ Bain C. D. et al, *Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides*, **Langmuir** (1989), 5
- ¹⁰⁵ Laibinis P.E. et al, *Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au*, **Journal of American Chemical Society** (1991), 113
- ¹⁰⁶ Frey S. et al, *Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver*, **Langmuir** (2001), 17
- ¹⁰⁷ Choi S.H. et al, *Electrical Resistance of Long Conjugated Molecular wires*, **Sciences** (2008), 320
- ¹⁰⁸ Kitaigorodskii I. A., *Organic Chemical Crystallography*, **Consultants Bureau: New York** (1961)
- ¹⁰⁹ Cruickshank D.W.J. et al, *A detailed refinement of the crystal and molecular structure of anthracene*, **Acta Crystallographica** (1956), 9
- ¹¹⁰ Charbonneau G.P. et al, *Structural transition in polyphenyls. III. Crystal structure of biphenyl at 110 K*, **Acta Crystallographica B** (1976), 32
- ¹¹¹ Trotter J., *The crystal and molecular structure of biphenyl*, **Acta Crystallographica** (1961), 14
- ¹¹² Stapleton J.J. et al, *Self-Assembled Oligo(phenylene-ethynylene) Molecular Electronic Switch Monolayers on Gold: Structures and Chemical Stability*, **Langmuir** (2003), 19
- ¹¹³ Noël S. et al, *Self-assembled monolayers of alkanethiols on nickel surfaces for low level electrical contact applications*, **IEEE Transactions on Components and Packaging Technology** (1999), 22
- ¹¹⁴ Mekhalif Z. et al, *Self-Assembled Monolayers of n-Dodecanethiol on Electrochemically Modified Polycrystalline Nickel Surfaces*, **Langmuir** (1997), 13

-
- ¹¹⁵ Mekhalif Z. et al, *Surface modifications of nickel substrates with self- assembled monolayers of alkanethiols for electrical contact applications*, **Surface and coating technology** (1998), 100-101
- ¹¹⁶ Kane S.M. et al, *Toluene Formation from Coadsorbed Methanethiol and Benzenethiol on Nickel Surfaces*, **Journal of Physical Chemistry B** (2001), 105, 9548-9556
- ¹¹⁷ Takata Y. et al., *Phonon dispersion of monolayer graphite on Pt(111) and NbC surfaces: bond softening and interface structures*, **Surface Science** (1991), 259
- ¹¹⁸ H. Kroemer, *Band offsets and chemical bonding: the basis for heterostructure applications*, **Physica Scripta** (1996), T68
- ¹¹⁹ Xiao J., *The study of molecular band offset at the heteromolecular interface*, **Thèse de doctorat** (2009)
- ¹²⁰ Lang N. et al, *Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy*, **Physical Review B** (1970), 1
- ¹²¹ Lang N. et al, *Theory of Metal Surfaces: Work Function*, **Physical Review B** (1971), 3
- ¹²² Ishii H. et al, *Energy-level alignment at model interfaces of organic electroluminescent devices studied by UV photoemission: trend in the deviation from the traditional way of estimating the interfacial electronic structures*, **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics** (1998), 4
- ¹²³ Ito E. et al, *Interfacial electronic structure of long-chain alkane/metal systems studied by UV-photoelectron and metastable atom electron spectroscopies*, **Chemical Physics Letters** (1998), 287
- ¹²⁴ Plummer E.W. et al, *Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces*, **Advanced Chemical Physics** (1982), 49
- ¹²⁵ Kuhlenbeck H. et al, *π -d backbonding band dispersion and final-state effects for the (2×1) $p2mg$ phase of CO on Ni(110)*, **Physical Review B** (1989), 39
- ¹²⁶ Ishii H. et al, *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*, **Advanced Materials** (1999), 11
- ¹²⁷ Wandelt K. et al, *Xenon adsorption on palladium. I. The homogeneous (110), (100), and (111) surfaces*, **Journal of Chemical Physics** (1984), 80
- ¹²⁸ Seki K. et al, *UV photoemission study of dye/AgBr interfaces in relation to spectral sensitization*, **Physical Review B** (1994), 49
- ¹²⁹ Seki K. et al, *Electronic structures of organic-inorganic interfaces studied by UV photoemission*, **Thin Solid Films** (1996), 273
- ¹³⁰ Duffy, D.C. et al., *Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)*, **Analytical Chemistry** (1998), 70, 23

-
- ¹³¹ McDonald J.C. et al., *Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)*, **Electrophoresis** (2000), 21, 1
- ¹³² Jeon N.L. et al., *Microfluidics Section: Design and Fabrication of Integrated Passive Valves and Pumps for Flexible Polymer 3-Dimensional Microfluidic Systems*, **Biomedical Microdevices** (2002), 4, 2
- ¹³³ Andersson H. et al., *Microfluidic devices for cellomics: a review*, **Sensors and Actuators B: Chemical** (2003), 92, 3
- ¹³⁴ Abgrall P. et al., *Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem”: a review*, **Journal of Micromechanics and Microengineering** (2007), 17, 5
- ¹³⁵ Morpurgo A.F. et al., *Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation*, **Applied Physics Letters** (1999), 74, 14
- ¹³⁶ Kervennic, Y. V. et al., *Nanometer-spaced electrodes with calibrated separation*, **Applied Physics Letters** (2002), 80, 321
- ¹³⁷ Moutloali, R.M. et al., *Bimetallic nickel complexes with bridging dithiolato Schiff base ligands: synthesis, mass spectral characterization and electrochemistry*, **Journal of Organometallic Chemistry** (2002), 656(1-2)
- ¹³⁸ Lee J.N. et al., *Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices*, **Analytical chemistry** (2003), 75, 23
- ¹³⁹ Clayden Jonathan et al, *Organic Chemistry* (oxford)
- ¹⁴⁰ Yang Q.Z et al., *First transamination reactions for the one-pot synthesis of substituted zwitterionic quinones*, **Chemical communications** (2005), 21
- ¹⁴¹ Pauporté T. et al., *Microbalance à cristal de quartz*, <http://www.techniques-ingenieur.fr/book/p2220/microbalance-a-cristal-de-quartz.html>
- ¹⁴² Martins S.J., *Characterisation of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading*, **Analytical Chemistry** (1991), 63
- ¹⁴³ Sauerbrey G., *The use of a quartz crystal oscillator for weighing thin layers and microweighing applications*. **Zeitschrift für Physik** (1959), 155
- ¹⁴⁴ Goka S. et al., *Multimode Quartz Crystal Microbalance*. **Japanese Journal of Applied Physics** (2000), 39
- ¹⁴⁵ Powell C. J., *Attenuation lengths of low-energy electrons in solids*, **Surface Science** (1974), 44
- ¹⁴⁶ Penn D.R., *Quantitative chemical analysis by ESCA*, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**(1976), 9

-
- ¹⁴⁷ Tanuma S., Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range, *Surface and Interface Analysis* (1991), 17
- ¹⁴⁸ Tanuma S., Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range, *Surface and Interface Analysis* (1993), 21
- ¹⁴⁹ Pendry J.B., *Theory of inverse photoemission*, **Journal of Physics C: Solid State Physics** (1981), 14
- ¹⁵⁰ Smith N.V., Inverse photoemission, *Reports on Progress in Physics* (1988), 51
- ¹⁵¹ Xiao J., *The Interface Bonding and Orientation of a Quinonoid Zwitterion*, submitted
- ¹⁵² Feng, D.G., *The anomalous “stiffness” of biphenyldimethyldithiol*, **Journal of Applied Physics Letters** (2005), 87
- ¹⁵³ Fustin C.A., *Dithioesters and Trithiocarbonates Monolayers on Gold*. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** (2009), 172
- ¹⁵⁴ Heister K., *Adsorption of alkanethiols and biphenylthiols on Au and Ag substrates: A high resolution X-ray photoelectron spectroscopy study*, **Journal of Physical Chemistry B** (2001), 105

Résumé

L'électronique moléculaire est un domaine d'étude visant à caractériser le transport du courant au travers des systèmes organiques (polymères, couche moléculaire, molécule unique) disposés entre deux électrodes métalliques. Si les électrodes sont des métaux ferromagnétiques, on peut alors parler d'électronique de spin moléculaire.

Le but de ce travail était l'étude au moyen d'une technologie innovante du comportement électrique de molécules nouvelles. Cette technologie a combiné des techniques de nanofabrication, de microfluidique et d'électrochimie, le tout appuyé par l'utilisation d'un système « lab-on-chip ». Avant de procéder aux caractérisations électriques en elles-mêmes, une étude rigoureuse de l'accroche des molécules sur les surfaces est nécessaire. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur l'utilisation de techniques gravimétriques et spectroscopiques donnant des informations sur l'adsorption des molécules sur des surfaces d'or et de nickel mais aussi, pour la spectroscopie, sur les densités électroniques des molécules révélant ainsi le caractère potentiellement conducteur de certaines. Les mesures de transport de courant au travers de molécules ont révélé le potentiel conducteur prometteur chez une molécule de type zwitterionique formant une jonction avec l'or et le nickel, induisant pour ce dernier, un vif intérêt pour l'électronique de spin. Des améliorations technologiques restent à envisager afin de fiabiliser notre méthode, et l'appliquer de façon systématique à d'autres matériaux.

Mots clés : électronique moléculaire, électronique de spin moléculaire, lab-on-chip, spectroscopie de photoémission, microbalance à quartz, molécules zwitterioniques

Summary

Molecular electronic relates to the study of electrical transport through organic systems (polymers, molecular monolayer, single molecule) trapped between two metallic electrodes. If the electrodes are made of ferromagnetic materials, one can talk about the field of molecular spintronics.

The aim of this PhD was to find an original way to study novel types of molecules. The chosen technology was a combination of nanofabrication, microfluidic and electrochemistry techniques, resulting in the use of a "lab-on-chip" system. Before proceeding to the electrical characterizations, a rigorous study of molecular binding on surfaces was necessary. Gravimetric and spectroscopic techniques were used, giving informations on molecules adsorption on gold and nickel as well as, for spectroscopy, on molecular electronic densities revealing the potentially conducting behaviour of some molecules. Current transport measurements revealed promising conductivity properties for one of the zwitterionic molecules binding to gold electrodes and nickel, resulting in significant promises for molecular spintronics properties. Some technological improvements have to be considered, in the perspective of improving the reliability of our method, and apply it systematically to other materials.

Key words: molecular electronic, molecular spintronics, lab-on-chip, photoemission spectroscopy, quartz crystal microbalance, zwitterionic molecules