



HAL
open science

Nano-commutateurs optoélectroniques à base de molécules photo-commutables

Louis Thomas, Yannick Viero, David Guérin, Dominique Vuillaume, Stephane Lenfant, Mohammed Ikbal, Schlomo Yitzchaik

► **To cite this version:**

Louis Thomas, Yannick Viero, David Guérin, Dominique Vuillaume, Stephane Lenfant, et al.. Nano-commutateurs optoélectroniques à base de molécules photo-commutables. Journées nationales du réseau doctoral en micro-nanoélectronique, May 2016, Toulouse, France. hal-02772383

HAL Id: hal-02772383

<https://hal.science/hal-02772383>

Submitted on 4 Jun 2020

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

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

Nano-commutateurs optoélectroniques à base de molécules photo-commutables

Louis Thomas^{1*}, Yannick Viero¹, David Guérin¹, Dominique Vuillaume¹, Stéphane Lenfant¹,
Mohammed Ikkal², Schlomo Yitzchaik²

¹ : Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN), CNRS et Université de Lille

Avenue Poincaré 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

² : The Hebrew University of Jerusalem, Institute of Chemistry
Jerusalem 91904, Israel

* : Auteur correspondant

E-mail : louis.thomas@etudiant.univ-lille1.fr

Résumé

Nous avons exploré le potentiel de la transformation photochromique réversible (UV ↔ visible ou obscurité) d'un dérivé de Spiropyrane (SP) en Merocyanine (MC) afin de réaliser des nano-interrupteurs électriques photo-commutables. Les molécules ont été intégrées dans des films de nanoparticules d'or (AuNPs) fonctionnalisées par SP (SPAuNPs) de 3 et 10 nm déposés par la technique de Langmuir entre des électrodes d'or lithographiées (Figure 1).

Une augmentation de la conductance des composants a été observée après irradiation UV, l'intensité des courants mesurés étant multipliée par 2 et 7 pour les SPAuNPs de 3 et 10 nm respectivement. Si le phénomène s'est avéré partiellement réversible après une période d'obscurité et reproductible durant trois cycles avec des SPAuNPs de 3 nm, un effet de fatigue est cependant constaté.

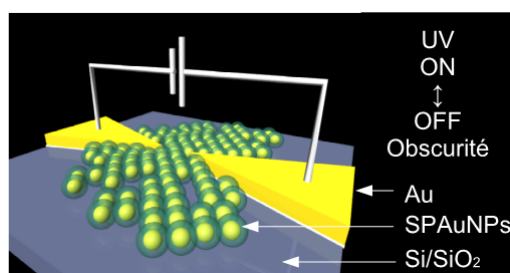


Figure 1. Représentation schématique des dispositifs réalisés.

1. Introduction

Depuis la seconde moitié du XX^e siècle, des composants électroniques toujours plus petits et efficaces ont été développés suivant la Loi de Moore [1]. Cela a bouleversé toutes les activités humaines nécessitant de recueillir, stocker, traiter et d'accéder à de l'information. Néanmoins, la quête de miniaturisation des dispositifs électroniques risque de se heurter dans un avenir proche à ses limites physiques, technologiques et économiques.

L'électronique moléculaire propose des systèmes présentant de nouvelles fonctionnalités à travers des composants comportant des molécules et exploitant leurs propriétés. Une molécule présentant des propriétés de rectification a été proposée dans les années 1970 [2], et depuis lors, de nombreuses expériences ont démontré que des systèmes moléculaires se comportant comme des composants électroniques [3]. Cependant, si de nombreuses techniques ont été développées pour caractériser électriquement des dispositifs moléculaires [4], l'intégration des molécules, c'est-à-dire les contacter à des électrodes, sans dégrader leurs performances demeure complexe. Un procédé prometteur consiste à déposer entre des électrodes un assemblage 2D ordonné de nanoparticules fonctionnalisées par une monocouche de molécules. Il a été démontré dans de tels systèmes une commutation de résistance électrique en réponse à un stimuli propre à la molécule choisie. En intégrant une molécule dont la conductance peut être modifiée par un éclaircissement, des photo-switches électriques ont été réalisés dans des réseaux de nanoparticules, notamment à partir de diaryléthènes [5, 6] et d'azobenzènes [7], ouvrant ainsi la voie à des nano-systèmes pouvant être employés dans des mémoires, des capteurs ou des convertisseurs de signaux optiques.

Nous avons étudié ici la transformation photochromique réversible (UV ↔ visible ou obscurité) d'un dérivé de SP attaché à des AuNPs. La transformation photochromique de SP en MC est connue depuis de nombreuses années [8] et est exploitée dans de nombreux matériaux photo-sensibles [9]. Nous faisons l'hypothèse ici que la transformation de SP en MC serait susceptible d'améliorer la conductance de la molécule par une meilleure délocalisation électronique sur le groupe terminal [10] et de favoriser le transport inter-moléculaire.

Le dérivé de SP étudié (Figure 2) a été synthétisé par le groupe de S. Yitzchaik, The Hebrew University of Jerusalem. Il se compose d'un dithiolane, formant une liaison chimique forte avec l'or, d'une chaîne carbonée pour découpler l'autre extrémité de la molécule de la nanoparticule, et du groupe spiropyrane.

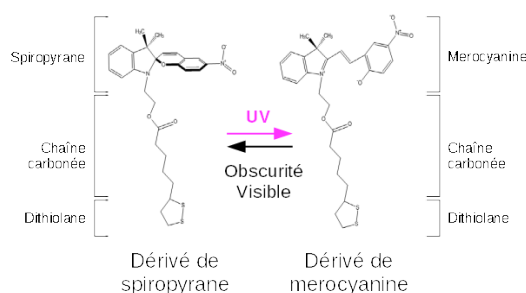


Figure 2. SP et MC étudiés.

2. Préparation des dispositifs et protocole expérimental

Les électrodes (1 nm Ti, 10 nm Au) séparées par un gap nanométrique mesurant entre 20 et 50 nm ont été lithographiées par e-beam sur un substrat de silicium <100> oxydé thermiquement (200 nm). La procédure détaillée est décrite par ailleurs [7].

Les SPAuNPs de 3 nm ont été également synthétisées par le groupe de S. Yitzchaik. Les SPAuNPs de 10 nm ont été préparées par échange de ligand en solution à partir de AuNPs fonctionnalisées par des oleylamines selon un protocole décrit dans la littérature [11]. L'évaporation d'une solution de SPAuNPs dans le tetrachloroethane (auquel quelques gouttes d'hexane ont été ajoutées pour les SPAuNPs de 3 nm) à la surface d'un ménisque d'eau a permis la formation d'un film de Langmuir de SPAuNPs [12]. Les films obtenus ont ensuite été déposés par dip coating sur des substrats de Si/SiO₂ préalablement lithographiés.

La caractérisation électrique des dispositifs a été réalisée au moyen d'un analyseur Agilent 4156C couplé à une station de micro-pointe Suss Microtec PM-5 placée sous atmosphère contrôlée d'azote (O₂ et H₂O < 0,1 ppm) dans une boîte à gants Mbraun. L'irradiation des dispositifs a été réalisée in situ avec une source LED Thorlabs de longueur d'onde 365 nm couplée à une fibre optique. La densité de puissance surfacique mesurée est de 57 mW/cm².

L'observation des dispositifs au microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée à la suite des mesures électriques, le faisceau d'électrons incident étant susceptible de détériorer les molécules.

3. Résultats

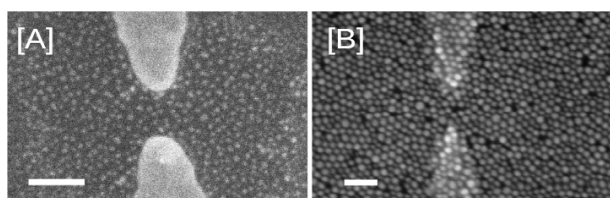


Figure 3. Micrographie MEB des films de SPAuNPs entre les extrémités des électrodes. [A]: SPAuNPs de 3 nm, [B]: SPAuNPs de 10 nm. Les barres d'échelle mesurent 50 nm.

3.1 SPAuNPs de 3 nm

Les analyses MEB des dispositifs (Figure 3 [A])

révèlent la présence d'un dépôt de nanoparticules entre les électrodes. Cependant, la résolution et le contraste des images MEB ne permet pas de déterminer si le dépôt est une monocouche de SPAuNPs ordonnée ou un assemblage 3D désordonné. Nous avons réalisé une première mesure de référence sur nos dispositifs. Il s'est avéré que nos composants présentaient des résistances élevées et l'obtention de valeurs significatives de courant (c.a. 20 pA) nécessitaient l'application de tensions élevées (entre 3 et 10 V). Il en résulte un taux élevé de dégradation de nos dispositifs. Les dispositifs fonctionnels présentent une caractéristique I-V non-linéaire symétrique (Figure 4).

Nous avons comparé les caractéristiques I-V de 13 composants avant et après 2h d'irradiation UV. La variation de conductance a été caractérisée par un ratio de switch défini comme le rapport entre l'intensité du courant mesuré à la fin de la partie positive de la rampe de tension, I , et la même grandeur mesurée lors de l'état initial, $I_{\text{référence}}$. Tous les dispositifs intacts testés ont vu leur conductance augmenter ou demeurer constante. Parmi ces 13 dispositifs, 4 présentent des ratios de switch supérieurs à 1,75. Le ratio maximal mesuré est de 2,2. La caractérisation électrique de ces dispositifs laissés 10 jours dans l'obscurité a montré une diminution de l'intensité des courants mesurés. Une nouvelle irradiation UV a permis d'accroître à nouveau leur conductance. L'opération a été répétée après une nuit dans l'obscurité puis 2h d'irradiation UV avec les mêmes résultats. Cependant, même après 10 jours dans l'obscurité, la conductance des dispositifs ne retrouve jamais sa valeur initiale et l'état de conductance plus élevée est inférieur à celui mesuré lors de la première irradiation UV. Cet effet se manifeste également lors du troisième cycle obscurité-UV où l'intensité des courants mesurés après irradiation UV est inférieure à la valeur mesurée après la seconde irradiation UV pour 3 dispositifs sur 4 (Figure 5).

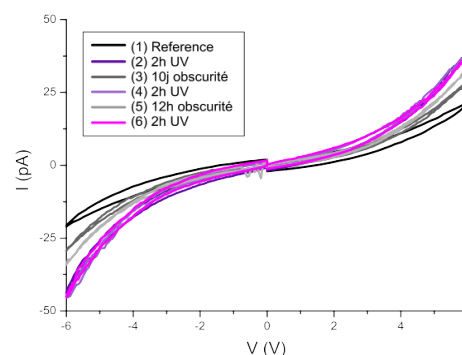


Figure 4. Caractéristiques I-V au cours de 3 cycles obscurité-UV de l'un de nos dispositifs intégrant des SPAuNPs de 3 nm dans un gap de 40 nm.

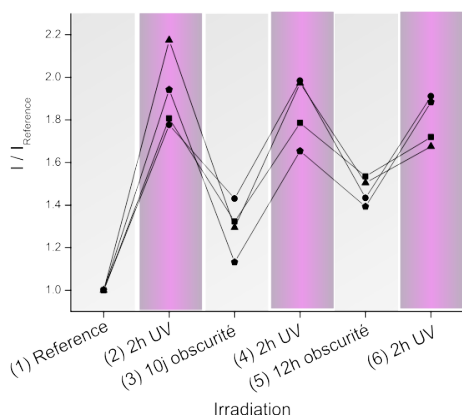


Figure 5. Ratio $I/I_{\text{référence}}$ pour les 4 dispositifs étudiés. Chaque symbole est associé à un dispositif.

3.2 SPAuNPs de 10 nm

Dans le but d'améliorer la conductance des dispositifs en diminuant le nombre de SPAuNPs reliant les extrémités des électrodes, et donc le nombre de jonctions moléculaires participant au transport, nous avons synthétisé des SPAuNPs de 10 nm. L'observation par MEB du film de SPAuNPs montre un assemblage 2D relativement ordonné de nanoparticules de taille monodisperse dans le nanogap (Figure 3 [B]). Les dispositifs intégrant des SPAuNPs de 10 nm présentent des caractéristiques I-V linéaires jusque 1 V et sont plus conducteurs que les dispositifs contenant des SPAuNPs de 3 nm. Des ratios de switch allant jusqu'à 7 ont été observés dans ces dispositifs après une heure d'irradiation UV (Figure 6).

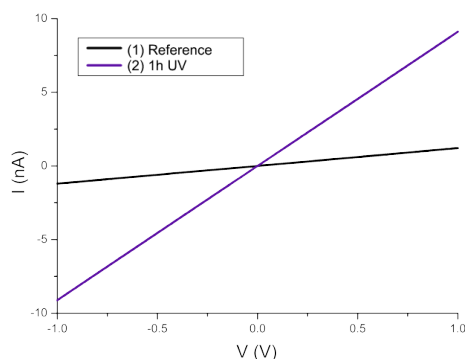


Figure 6. Caractéristiques I-V au cours d'un cycle obscurité-UV de l'un de nos dispositifs intégrant des SPAuNPs de 10nm dans un gap de 50 nm.

Discussion et perspectives

Les SPAuNPs de 3 et 10 nm montrent des ratios de switch maximaux de respectivement 2 et 7 lors de la première irradiation UV associée à la transformation SP \rightarrow MC. Ces mesures tendent à valider l'hypothèse d'une meilleure conductance de MC par rapport à SP dans le système étudié. Une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre lors du switch pourrait être envisagée à travers la modélisation du phénomène par dynamique moléculaire, notamment pour déterminer si le changement de conductance du système serait associé aux différences de structures électroniques entre SP et MC ou à un meilleur passage des électrons entre deux molécules grâce à l'empilement de groupes MC. La

poursuite de l'expérience pendant deux cycles supplémentaires sur les SPAuNPs de 3 nm met en évidence la réversibilité et la reproductibilité de la photo-commutation. Néanmoins, un amortissement du phénomène est constaté et des temps relativement longs sont nécessaires pour diminuer la conductance des dispositifs en laissant simplement le système dans l'obscurité. Ces limitations laissent un large champ à de prochains travaux optimisant les performances des dispositifs.

Remerciements

Ce travail a été financé par le projet européen Synaptic Molecular Networks for Bio-Inspired Information Processing (SYMONE) FP7 318597 (FET-UCOMP).

Références

- [1] G.E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics* **38** (1965) pp 114-117.
- [2] A. Aviram, M.A. Ratner, "Molecular Rectifiers", *Chemical Physics Letters* **29** (1974) pp 277-283.
- [3] R.L. Carroll, C.B. Gorman, "The genesis of molecular electronics", *Angewandte Chemie International Edition* **23** (2002) pp 4378-4400.
- [4] D.K. James, J.M. Tour, "Electrical Measurements in Molecular Electronics", *Chemistry of Materials* **23** (2004) pp 4423-4435.
- [5] M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, K. Matsuda, "Photoswitching of conductance of diarylethene-Au nanoparticle network", *Chemical Communications* **13** (2007) pp 1355-1357.
- [6] S.J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J.S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B.J. van Wees, B.L. Feringa, C. Schonenberger, "Light-Controlled Conductance Switching of Ordered Metal-Molecule-Metal Devices", *Nano Letters* **9** (2009) pp 76-80.
- [7] Y. Viero, G. Copie, D. Guérin, C. Krzeminski, D. Vuillaume, S. Lenfant, F. Cleri, "High Conductance Ratio in Molecular Optical Switching of Functionalized Nanoparticle Self-Assembled Nanodevices", *The Journal of Physical Chemistry C* **36** (2015) pp 21173-21183.
- [8] E. Fischer, Y. Hirshberg, "Formation of coloured forms of spirans by low-temperature irradiation", *Journal of the Chemical Society* **868** (1952) pp 4522-4524.
- [9] R. Klajn, "Spiropyran-based dynamic materials", *Chemical Society Reviews* **43** (2014) pp 148-184.
- [10] T. Dadosh, Y. Gordin, R. Krahne, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacobi, I. Bar-Joseph, "Measurement of the conductance of single conjugated molecules", *Nature* **436** (2005) pp 677-680.
- [11] C. Shen, C. Hui, T. Yang, C. Xiao, J. Tian, L. Bao, S. Chen, H. Ding, H. Gao, "Monodisperse Noble-Metal Nanoparticles and Their Surface Enhanced Raman Scattering Properties", *Chemistry of Materials* **20** (2008) pp 6939-6944.
- [12] V. Santhanam, J. Liu, R. Agarwal, R.P. Andres, "Self-Assembly of Uniform Monolayer Arrays of Nanoparticles", *Langmuir* **19** (2003) pp 7881-7887.