



HAL
open science

Chroniques du GDR NEMO N°3

Pascal Martin, Y. J. Dappe, Stéphane Lenfant, Maria Luisa Della Rocca,
Vincent Huc, Amandine Bellec, Bruno Fabre, Frédéric Cherioux

► **To cite this version:**

Pascal Martin, Y. J. Dappe, Stéphane Lenfant, Maria Luisa Della Rocca, Vincent Huc, et al..
Chroniques du GDR NEMO N°3. 2024. hal-04493503

HAL Id: hal-04493503

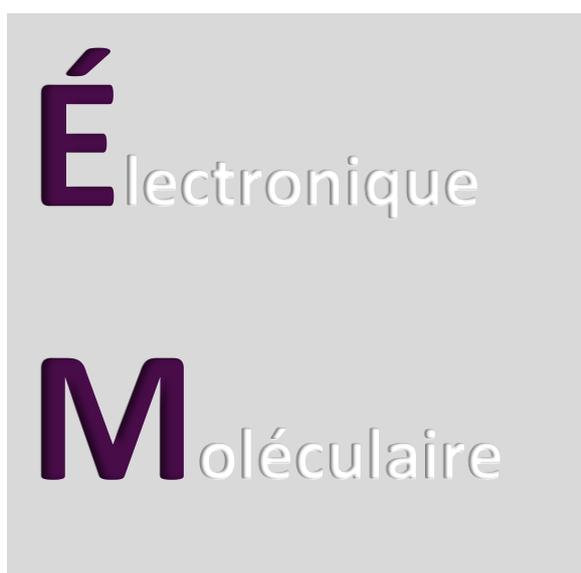
<https://hal.science/hal-04493503>

Submitted on 7 Mar 2024

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.

Chroniques du GDR NEMO



Sommaire

<i>Explorer l'interaction aux interfaces molécules/électrode des jonctions moléculaires à cassure</i>	4
Maria Luisa Della Rocca	
<i>Des molécules chirales pour filtrer selon le spin des électrons.</i>	5
Stéphane Lenfant	
<i>Un « puzzle de Klotski » au sein au sein de couches moléculaires autoassemblées...</i>	6
Vincent Huc	
<i>Préserver le caractère radicalaire de molécules sur un substrat métallique</i>	7
Amandine Bellec	
<i>Variation de conductance à l'échelle de la molécule unique dans des brins moléculaires</i>	8
Pascal Martin	
<i>Monocouches auto-assemblées à très longue durée de vie pour des jonctions moléculaires extrêmement stables.</i>	9
Bruno Fabre	
<i>Des jonctions moléculaires large échelle robustes à partir de matériaux d'électrodes transparent et flexible</i>	10
Pascal Martin	
<i>Un réseau de nano-rubans de graphène pour faire des interférences</i>	11
Yannick Dappe	
<i>nc-AFM à température ambiante</i>	12
Frédéric Chérioux	
<i>Influence du solvant sur la conductance des jonctions moléculaires</i>	13
Yannick Dappe	

Maria Luisa Della Rocca

La méthode des jonctions à cassure (STM-BJ), largement utilisée pour l'étude des jonctions moléculaires, se base sur la mesure statistique de la conductance d'une jonction à molécule unique en changeant de manière contrôlée la distance entre les électrodes. À chaque position correspond donc une conformation différente de la molécule et de ses contacts aux électrodes. Le couplage molécule/électrode et la structure moléculaire jouent un rôle fondamental sur l'injection de charge et le transport électronique dans ces systèmes, et peuvent être aussi fortement affectés par la tension appliquée. Sonder les propriétés d'interface en fonction de la distance relative entre les électrodes et de la tension appliquée dans une jonction moléculaire représente un challenge majeur dans le domaine.

Les auteurs de l'**Université de Columbia** ont mesuré la conductance de jonctions STM-BJ en ajoutant une faible modulation de la distance et de la tension entre les électrodes, pour des molécules liées de manière covalente ou par liaisons type van der Waals (vdW) aux électrodes. Cette nouvelle approche a permis de démontrer que le couplage vdW est beaucoup plus sensible aux changements de distance entre les électrodes et au champ électrique appliqué.

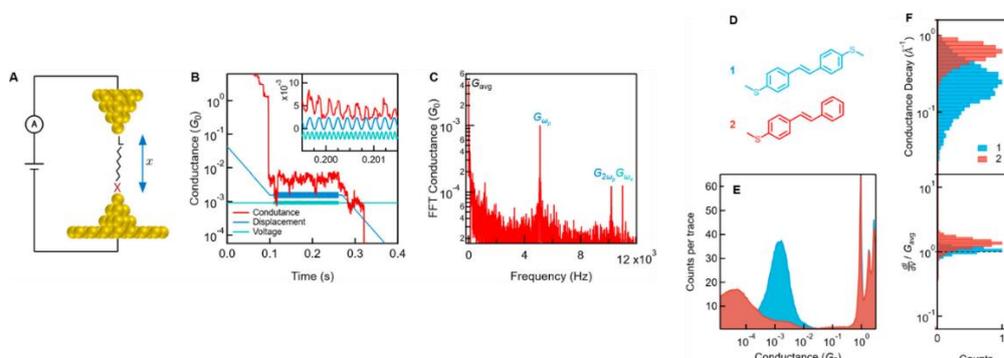


Figure 1 : (A) Schéma de la configuration STM-BJ. (B) Tracé de conductance (rouge) d'une jonction moléculaire. Après 0.1 s, une jonction moléculaire est formée (plateau de conductance). La distance entre les électrodes (bleu) est modulée à la fréquence ω_p (amplitude 1.2 Å) et simultanément la tension appliquée (bleu clair) est modulée à la fréquence ω_v (amplitude 26 mV). Inset : zoom de la réponse de la conductance aux modulations appliquées. (C) Signal FFT montrant les différentes composantes harmoniques de la conductance. (D) Structures chimiques des molécules étudiées avec différents couplages aux électrodes. (E) Histogrammes de conductance de deux systèmes moléculaires. (F) Histogrammes du facteur de décroissance effective de la conductance (proportionnelle à $G_{\omega p}$) et de la dI/dV ($G_{\omega v}$) normalisé à conductance moyenne G_{avg} de la jonction pour les molécules 1 (bleue) et 2 (rouge), respectivement. Extrait avec la permission de *Nano Lett.* 23, 567 (2023). Copyright 2023, ACS Publications.

L'approche utilisée consiste à bloquer l'élongation entre les électrodes dès que la signature d'une molécule unique est détectée et ainsi moduler leur distance (ω_p) et la tension appliquée (ω_v), avec des amplitudes de l'ordre de l'Å et de quelque dizaine de mV respectivement. L'analyse de la transformée de Fourier (FFT) du signal détecté permet d'extraire les signaux de conductance aux différentes fréquences, $G_{\omega p}$, $G_{2\omega p}$ et $G_{\omega v}$. Les auteurs montrent que ces signaux sont sensibles à la séparation entre les électrodes ($G_{\omega p}$, $G_{2\omega p}$) et à la tension appliquée ($G_{\omega v}$) et, en analogie avec une jonction tunnel, ils définissent un facteur de décroissance de la conductance, $b \propto G_{\omega p}/G_{avg}$, qui représente la sensibilité normalisée de la conductance d'une jonction moléculaire à la séparation entre les électrodes. Les auteurs comparent deux systèmes moléculaires, le 4,4'-di(méthylthio)stilbene (1) et le 4-(méthylthio)stilbene (2) ; la première molécule présente deux liaisons covalentes aux électrodes et la deuxième un couplage asymétrique, avec une liaison covalente et une de type vdW. Ils révèlent une réponse à la modulation de distance plus marquée, donc un facteur b plus important, pour la molécule présentant une liaison vdW aux électrodes et cela est encore plus vérifié en augmentant la tension DC appliquée. Ces résultats sont supportés aussi par le calcul théorique (NEGF) de la fonction de transmission des deux systèmes moléculaires explorés.

La méthode originale proposée dans ce travail et les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives pour l'exploration de la relation entre la structure des jonctions moléculaires et leurs propriétés de transport.

Voltage-Modulated van der Waals Interaction in Single-Molecule Junctions
Y. Wei, L. Li, J. E. Greenwald, and L. Venkataraman, *Nano Letters* 2023, 23, 567. - DOI : [10.1021/acs.nanolett.2c04098](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c04098)

Stéphane Lenfant

Le récent engouement pour l'utilisation de molécules chirales dans le transport électronique au sein de jonctions moléculaires s'explique par la propriété de transport originale de ces matériaux, dépendant du spin des électrons. En d'autres termes, la conductance dans ces objets chiraux, tels que les molécules, les supramolécules, les cristaux ou les films, diffère selon le spin de l'électron participant au transport dans la jonction. Récemment, une équipe multidisciplinaire composée de chimistes de l'**East China Normal University** (CN), de physiciens du **Weizmann Institute of Science** (IL) et d'un théoricien de l'**Uppsala University** (SE) a démontré des effets de polarisation de spin et de magnétorésistances variables sur des molécules chirales en forme de nœud.

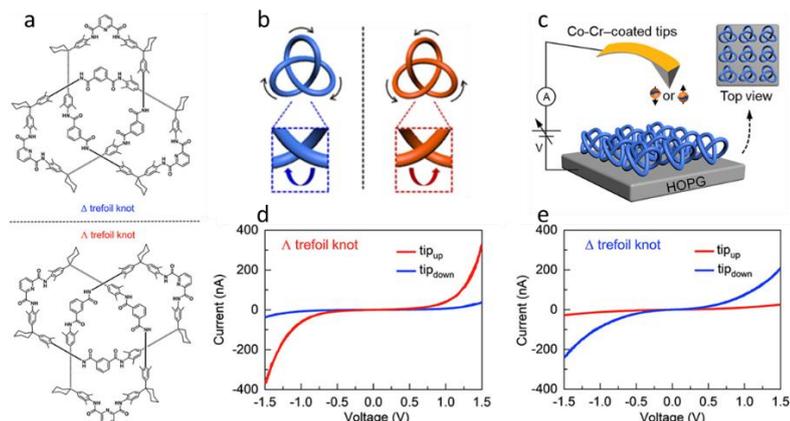


Figure 1 : a) Structure des molécules chirales “nœuds” utilisées dans cette étude; b) Vue schématique des deux molécules chirales, nommées Δ et Λ ; c) Schéma de principe de la mesure par mCP-AFM; d) et e) Caractéristiques courant-tension moyennes mesurées à température ambiante sur un film composé exclusivement de chacune des molécules chirales.

Ces deux molécules chirales, spécialement synthétisées pour cette étude, sont présentées à la Figure 1a. L'une est le miroir symétrique de l'autre par rapport à la ligne en pointillé. Une version schématique des deux molécules chirales en forme de nœud est détaillée à la Figure 1b. Ces molécules sont déposées sur un substrat de graphite (HOPG) par enduction centrifuge pour former des films d'épaisseurs comprises entre 2 et 20 nm.

La mesure courant-tension à température ambiante est réalisée par un *magnetic conductive probe atomic force microscopy* (mCP-AFM, Fig. 1c). Cette technique utilise l'AFM avec une pointe ferromagnétique, pointe composée de cobalt, pour mesurer le transport électronique à travers le film. Selon l'orientation magnétique de cette pointe, les niveaux de courant varient (Fig. 1d et 1e). En effet pour le film composé de molécules Δ , le courant mesuré avec une pointe polarisée *up* est supérieur à celui mesuré avec la pointe polarisée *down* (Fig. 1d). Pour le film de molécules Λ , c'est l'inverse : le courant mesuré avec une pointe polarisée *up* est inférieur à celui mesuré avec la pointe polarisée *down* (Fig. 1e). **La molécule agit ici comme un filtre**, en favorisant le transport électronique selon le spin de l'électron fixé par la polarisation magnétique de la pointe.

Ce film de molécules a également été intégré dans un composant de type jonction croisée avec une électrode ferromagnétique en nickel. La magnétorésistance mesurée dans ce composant dépend de la molécule utilisée, comme précédemment par mCP-AFM, et reste stable avec la température entre 0 et 250K. Les valeurs de magnétorésistance sont typiquement comprises entre 0,5 et 2,5%. Ces propriétés électroniques ont été appuyées par des calculs de transport électronique, validant ces comportements. Les ratios de courant élevés mesurés selon la polarisation de la pointe par mCP-AFM conduisent à des **polarisations de spin atteignant jusqu'à 90%** pour les films les plus épais. Ces valeurs sont parmi les plus élevées reportées sur des systèmes à base de couches auto-assemblées, selon les auteurs.

Ces travaux démontrent l'intérêt d'utiliser des molécules chirales pour induire une polarisation de spin efficace, phénomène connu sous le nom de *chiral-induced spin selectivity* (effet CISS). L'avantage de cette approche réside dans la simplification du dispositif, car une seule électrode ferromagnétique est nécessaire, contrairement aux spin-valves habituelles qui en nécessitent deux. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour la spintronique moléculaire en exploitant les propriétés de telles molécules chirales.

Highly Conductive Topologically Chiral Molecular Knots as Efficient Spin Filters
D.Y. Zhang, Y. Sang, T.K. Das, Z. Guan, N. Zhong, C.G. Duan, W. Wang, J. Fransson,
R. Naaman, H.B. Yang
J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 49, 26791-26798 - DOI : [10.1021/jacs.3c08966](https://doi.org/10.1021/jacs.3c08966)

Vincent Huc

Les films monomoléculaires déposés sur surfaces métalliques connaissent un intérêt croissant depuis une quinzaine d'années. Ceci est motivé d'une part par les possibilités offertes pour la construction de structures covalentes mono ou bidimensionnelles étendues. D'autre part, ces films monomoléculaires constituent de véritables cristaux bidimensionnels, permettant un excellent contrôle de l'orientation des constituants moléculaires en leur sein.

Dans ce contexte, les équipes des Prs. Chi Zhang et Wei Xu, de l'Université de Tangji, ont utilisé cette propriété pour mettre en évidence la possibilité de mouvements monomoléculaires contrôlés au sein de ces films. Les auteurs de cette étude ont préparé un film de porphyrines fonctionnalisées par des groupements pyridyl sur une surface NaCl/Au. Du fait d'interactions de coordination entre les atomes d'azote des groupements pyridine et les ions Na^+ provenant du substrat, les molécules adoptent une orientation ET une conformation (« transverse » ou « longitudinale ») bien définies au sein de la couche (Figure 1a).

Un chauffage modéré de ce film permet d'y créer des lacunes, qui ont permis de déplacer les porphyrines à l'aide de la pointe d'un microscope STM (Figure 1b).

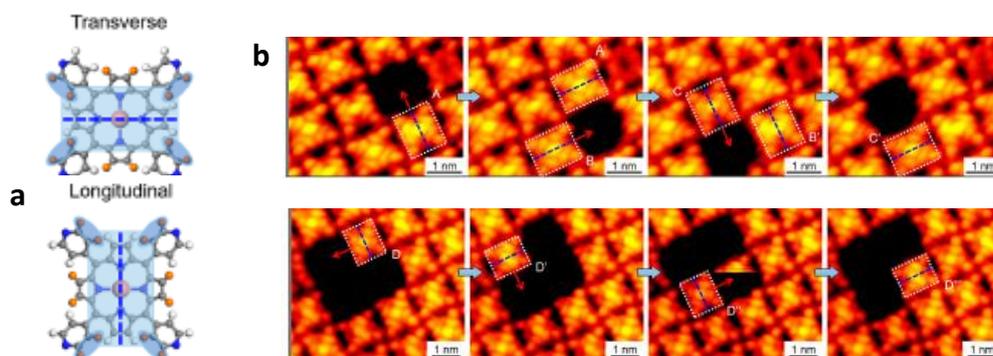


Figure 1 : (a) les deux conformations adoptées par les molécules de tétra(pyridyl)porphyrines au sein de la couche auto assemblée ; b) déplacements moléculaires induits par STM.

Les auteurs ont mis en évidence la possibilité d'observer des déplacements contrôlés des porphyrines au sein de ces lacunes. Par ailleurs, ces déplacements sont accompagnés de changements de la conformation des porphyrines (longitudinal \leftrightarrow transverse) en fonction de l'environnement local créé par les porphyrines avoisinantes au point d'arrivée (Figure 1b).

Cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour le contrôle de l'organisation moléculaire au sein de films autoassemblés, un point clef pour la réalisation de dispositifs moléculaires sur surfaces.

Revealing the Orientation Selectivity of Tetrapyrrolyl-Substituted Porphyrins Constrained in Molecular "Klotski Puzzles"
Zewei Yi, Yuan Guo, Rujia Hou, Zhaoyu Zhang, Yuhong Gao, Chi Zhang,* and Wei Xu
JACS 2023 145 (41), 22366-22373 - DOI : [10.1021/jacs.3c03777](https://doi.org/10.1021/jacs.3c03777)

Amandine Bellec

Les molécules radicalaires possèdent un ou plusieurs électrons non appariés sur leur couche externe qui induit la présence d'un spin. Ces molécules apparaissent donc comme des candidates intéressantes pour être intégrées dans des dispositifs d'électronique et de spintronique moléculaire.

Dans ce contexte, des chercheurs de l'institut CIC NanoGUNE se sont intéressés des molécules diradicalaires, avec deux centres magnétiques distants, déposées par sublimation directement sur une surface d'Au(111). L'ensemble de l'étude a été menée à basse température par microscopie et spectroscopie tunnel (STM / STS) et complétée par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La molécule a été conçue pour avoir deux groupements radicalaires portés par des fonctions indènes, protégés par des groupements mésityle et séparés par un pont anthracène (figure a). Une fois adsorbées sur Au(111), les molécules s'autoassemblent spontanément sous la forme de réseau dense, et l'étude de leurs propriétés électroniques met en évidence la présence d'un mode de vibration propre des molécules sans aucune signature de la présence d'une impureté magnétique et donc de radicaux.

De manière plus intéressante, par manipulation, les molécules peuvent être isolées sur la surface. Elles possèdent alors deux configurations d'adsorption pour lesquelles des signatures caractéristiques de l'état radicalaire sont mesurées. Pour la première configuration (figure b), les molécules apparaissent comme deux lobes symétriques. Les courbes dI/dV mesurées au centre de la molécule indiquent la présence du mode de vibration (courbe rouge de la figure c). Au contraire, sur les lobes de la molécule, les courbes dI/dV présentent une signature caractéristique autour du niveau de Fermi (courbe verte de la figure c). Les auteurs expliquent que cette signature peut être attribuée au couplage anti-ferromagnétique entre les deux groupements radicalaires. Dans ce cas, un état singulet avec un spin total nul est obtenu et un creux est attendu au niveau de Fermi. En revanche, lorsque la tension appliquée est supérieure à l'énergie d'excitation de l'état singulet vers l'état triplet des pics apparaissent. Ici, les auteurs mesurent donc une énergie d'excitation de l'état singulet vers l'état triplet de 5 meV ce qui est particulièrement faible. En effet, des calculs DFT sur le même système montrent que l'énergie d'excitation pour la molécule en phase gaz est de l'ordre de 140meV et qu'elle diminue de 34 meV lors de l'adsorption sur la surface d'Au(111). Les calculs confirment bien que la molécule isolée sur Au(111) conserve son caractère radicalaire, mais quantitativement la diminution de l'énergie d'excitation n'est pas retrouvée. Pour la deuxième configuration (figure d), la molécule est asymétrique. Une fois encore, au centre, le mode de vibration de la molécule est identifié (courbe rouge de la figure e). Sur le lobe brillant, un pic observé au niveau de Fermi caractéristique d'un pic Kondo pour une impureté magnétique (courbe verte de la figure e). Aucune signature de ce type n'est observée sur le second lobe plus sombre. Ces mesures indiquent qu'il n'y a qu'un seul radical sur un côté de la molécule, l'autre étant bloqué par la surface. Pour résumer sur les molécules isolées, les radicaux sont conservés et localisés au niveau des groupements mésityles. Les auteurs ont aussi réalisés des assemblages sous la forme de dimères, de fils... mais dès que les groupements mésityles de deux molécules interagissent entre elles, l'aspect radicalaire est perdu.

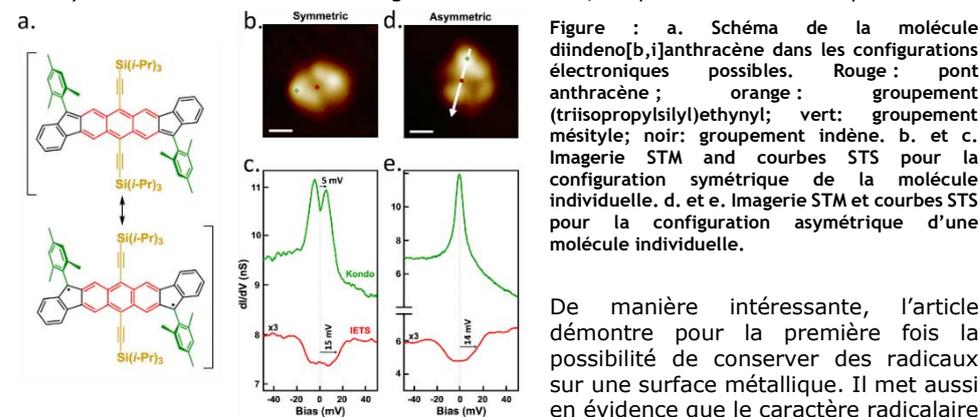


Figure : a. Schéma de la molécule diindenob[bi]anthracène dans les configurations électroniques possibles. Rouge : pont anthracène ; orange : groupement (triisopropylsilyl)éthynyle ; vert : groupement mésityle ; noir : groupement indène. b. et c. Imagerie STM and courbes STS pour la configuration symétrique de la molécule individuelle. d. et e. Imagerie STM et courbes STS pour la configuration asymétrique d'une molécule individuelle.

De manière intéressante, l'article démontre pour la première fois la possibilité de conserver des radicaux sur une surface métallique. Il met aussi en évidence que le caractère radicalaire est une propriété délicate puisque, pour le système diradicalaire étudié, elle n'est observée que pour des molécules isolées et disparaît pour des molécules qui interagissent ensemble.

From Solution to Surface: Persistence of the Diradical Character of a Diindenob[bi]anthracene Derivative on a Metallic Substrate
J. Hieulle, C. Garcia-Fernandez, N. Friedrich, A. Vegliante, S. Sanz, D. Sánchez-Portal, M. M. Haley, J. Casado, T. Frederiksen, and J. I. Pascual
J. Phys. Chem. Lett. 14, 11506-11512 (2023)
DOI : [10.1021/acs.jpcclett.3c02401](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02401)

Pascal Martin

De nombreux défis sont à relever en électronique moléculaire et notamment la relation entre la conductance ou ses variations et la structure des molécules ou du film moléculaire étudié. Cela a poussé les études de molécules ou d'assemblages moléculaires de plus en plus complexes afin d'obtenir de nouvelles fonctionnalités électriques dans les jonctions moléculaires. Cependant, à mesure que la complexité des systèmes moléculaires augmente, l'orientation ou les points d'ancrage des assemblages moléculaires sur la surface peuvent devenir compliqués à maîtriser et dans tous les cas le transport électronique a clairement dépendant de ces interfaces. Par conséquent, plusieurs considérations telles qu'un ancrage de surface stable et défini, une réponse électrique reproductible, ainsi que l'assemblage et la stabilité de la surface sont des paramètres importants pour le développement de l'électronique moléculaire. Les chercheurs de l'université de Warwick et de Durham ont ainsi proposé une approche alternative pour réaliser des assemblages moléculaires et l'ancrage moléculaire. Cette étude porte sur la combinaison de plusieurs brins conducteurs interconnectés entre eux et formant un assemblage supramoléculaire. Des complexes organométalliques de fer et de cobalt comportant des ligands bipyridine ou imine pyridine chacun comportant au moins un point d'ancrage de type thiol ont été synthétisés et des mesures de conductance ont été réalisées par STM-BJ.

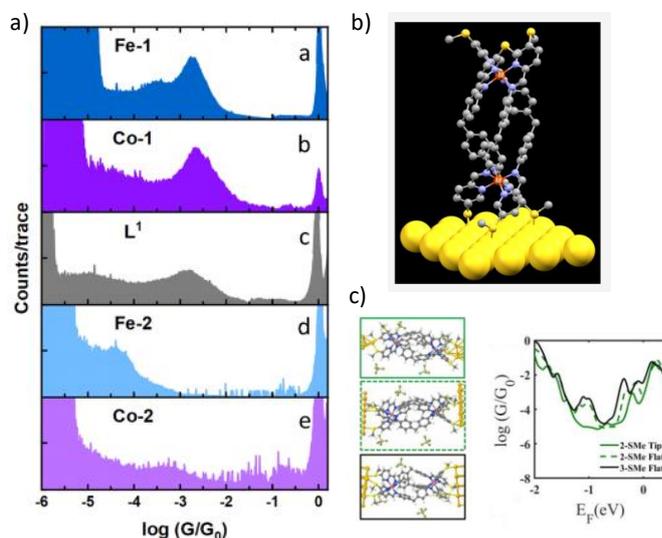


Figure 1 : a) histogrammes de conductance pour les complexes organométalliques synthétisés b) schéma moléculaire d'un complexe tri-brins (Fe-2 ou Co-2) c) Calculs DFT de la conductance électrique pour des configurations différentes d'ancrage sur la surface d'or de géométrie variable.

De manière très surprenante, les mesures de conductances mettent en lumière l'absence de participation de l'ion métallique dans le chemin de transport. Ceci laisse penser que l'ancrage se fait uniquement via une fonction thioether et un seul ligand. Dans le cas des complexes tri-brins (fig. 1.b) une importante diminution de la conductance a été observée et semble être relative à une probabilité plus faible et moins stable de formation de multiples points d'ancrage.

Les auteurs en concluent que les seuls chemins de conductance détectés proviennent de la conductance à travers un seul ligand, indiquant que l'ion métallique et les autres ligands ont peu d'impact sur la conductance du ligand. De façon contre-intuitive, les auteurs suggèrent aussi que chacun des ligands conduit de façon indépendante dans l'assemblage moléculaire.

Si on en croit les auteurs, cette approche pourrait être utile pour contrôler la géométrie des jonctions sans affecter le comportement des éléments conducteurs individuels.

Single-Molecule Conductance Behavior of Molecular Bundles
A. Bara-Estaun, I. J. Planje, R. Almughathawi, S. Naghibi, A. Vezzoli, D. C. Milan, C. Lambert, S. Martin, P. Cea, R. J. Nichols, S. J. Higgins, D. S. Yufit, S. Sangtarash, R. J. Davidson, A. Beeby.
Inorganic Chemistry 62, 20940-947 (2023)
DOI : [10.1021/acs.inorgchem.3c01943](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01943)

Un grand nombre de dispositifs d'électronique moléculaire sont élaborés à partir de la fonctionnalisation de surfaces (semi-)conductrices par de monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers SAMs). La qualité de ces SAMs affecte fortement les performances de ces dispositifs comme cela a été démontré pour des jonctions moléculaires pour lesquelles les densités de courant tunnel sont extrêmement sensibles à la structure des SAMs et à la présence de défauts.

Habituellement, les SAMs formées sur des électrodes non-métalliques présentent une plus grande stabilité en raison de l'inertie de la forte liaison covalente. Cependant, ce type de SAMs est souvent désordonné. A contrario, les SAMs préparées sur des électrodes métalliques (Au, Ag et Pt) à partir d'alkylthiols sont généralement denses, compactes et parfaitement ordonnées, mais la liaison interfaciale métal-thiolate est instable sous conditions ambiantes, ce qui peut conduire in fine à la désorganisation de la couche moléculaire et/ou sa désorption de la surface métallique. Un compromis doit donc être trouvé entre qualité et stabilité des couches moléculaires.

Dans un récent article paru dans **Science Advances**, N. Chen et al. ont utilisé des alkylséléniures comme alternative aux alkylthiols pour préparer des SAMs d'excellente qualité (en termes de compacité et organisation structurale) et présentant une stabilité sous conditions ambiantes supérieure à 200 jours (Figure) ! En raison d'une configuration identique de leurs électrons de valence, les propriétés d'auto-assemblage du Se et S sur métal sont quasi-similaires.



Figure : Schéma de l'évolution des structures des SAMs préparées à partir d'alkylséléniures ou d'alkylthiols et stockées sous conditions ambiantes pendant 200 jours pour des SAMs à base de Se (haut) et 10 jours pour des SAMs à base de S (bas).

Des mesures STM réalisées sur les jonctions moléculaires Au-Se_n//Ga₂O₃/EGaIn (avec n = 10, 12, 14, 16 et 18) ont permis de montrer que les densités de courant tunnel traversant ces SAMs étaient similaires à celles mesurées pour des SAMs dérivées d'alkylthiols. Cela confirme donc que ces 2 types de SAMs présentent des compacités et épaisseurs relativement voisines.

Néanmoins, alors que les densités de courant tunnel traversant les SAMs à base de Se restaient inchangées après 200 jours, celles mesurées pour des SAMs à base de S augmentaient fortement après seulement 10 jours sous conditions ambiantes.

Des calculs théoriques DFT complémentaires ont révélé que la stabilité supérieure des SAMs à base de Se pouvait être attribuée à une interaction Au-Se plus forte et à une résistance à l'oxydation plus élevée.

Extreme long-lifetime self-assembled monolayer for air-stable molecular junctions
 N. Chen, S. Li, P. Zhao, R. Liu, Y. Xie, J.-L. Lin, C. A. Nijhuis, B. Xu, L. Zhang, H. Xu, and Y. Li
Sci. Adv. **9**, eadh3412 (2023). DOI : [10.1126/sciadv.adh3412](https://doi.org/10.1126/sciadv.adh3412).

Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragon, Universidad de Zaragoza, Espagne
Des jonctions moléculaires large échelle robustes à partir de matériaux d'électrodes transparent et flexible

Pascal Martin

Malgré d'immenses efforts pour développer des électrodes de contact supérieures à partir de divers polymères conducteurs, de films carbone-FEBID, de graphène, de couches transparentes d'e-carbone, d'eGaIn ou de fines couches de métaux, la rigidité intrinsèque des substrats de support limite l'utilisation des technologies d'électroniques moléculaires dans la fabrication des dispositifs flexibles, transparents et extensibles, avec un nombre plutôt limité d'articles rapportant des jonctions moléculaires possédant certaines de ces propriétés. Les chercheurs de l'Université de Saragosse ont étudié des jonctions moléculaires sur des substrats flexibles de Mylar avec des électrodes de PEDOT:PSS et de Graphene. La principale difficulté réside dans la tenue mécanique de ces jonctions lors de tests de flexibilité. Les couches moléculaires utilisées tirent leur stabilité de la méthode de fonctionnalisation très robuste générée par la réduction de sels de diazonium.

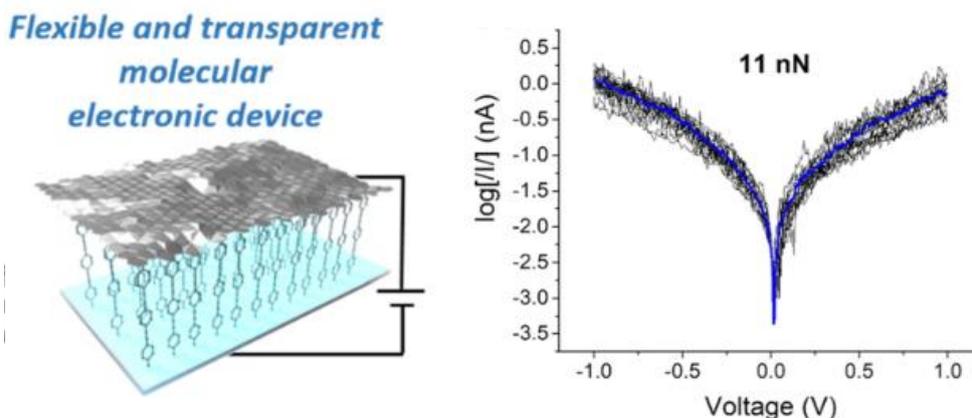


Figure 1 : Schéma d'une jonction moléculaire. Mesure de transport (IV) réalisé sur les dispositifs avec une force d'appui de 11 nN.

Les différentes étapes de fabrication ont été étudiées et caractérisées à l'aide de plusieurs techniques afin de mettre en évidence la bonne homogénéité de la couche organique et son impact sur l'électrode de PEDOT. Une attention particulière a été apportée sur le transfert du Graphene réalisé par délaminage à partir d'une feuille de cuivre/Graphene et notamment la présence ou non de résidu de résine PMMA lors du transfert. Ces mesures ont mis en évidence la bonne reproductibilité de leur dispositif, mais aussi la difficulté des mesures de transport. En effet les études par CAFM ont mis en évidence la forte dépendance de la conductance moléculaire des zones testées en fonction de la force appliquée par la pointe lors de la mesure. De plus, le résultat marquant de ce travail réside aussi dans l'analyse du transport après un stimulus mécanique montrant ainsi la bonne stabilité du système.

Bien que l'étude ne soit pas complète sur les performances et les limites que peuvent atteindre ces jonctions moléculaires, l'intégration de couche organique de faible épaisseur sur des substrats flexibles et transparents avec une électrode de Graphene ouvre de nombreuses perspectives pour les jonctions moléculaires à large échelle et leur intégration.

Robuste large area molecular junctions based on transparent and flexible electrodes
A. Garcia-Serrano, P. Cea, H. M. Osorio, F. Perez-Murano, G. Rius, P. J. Low, S. Martin
J. Mater. Chem. C. 12, 1325, (2024) - DOI : [10.1039/D3TC02237D](https://doi.org/10.1039/D3TC02237D)

Yannick Dappe

Les nano-rubans de graphène, à l’instar de leur version bulk, possèdent des propriétés électroniques fascinantes qui en font des objets uniques pour l’électronique moléculaire. En particulier, les bords de ces rubans, lorsqu’ils sont en zigzag, ont la possibilité d’être polarisés en spin. C’est cette propriété particulière qui a été utilisée dans ce travail pour construire un interféromètre de Mach Zender polarisé en spin.

Les auteurs du **Centre international de Physique à Donostia**, en collaboration avec **l’Université Technique du Danemark** ont combiné théoriquement 4 nano-rubans de graphène en les superposant selon un parallélogramme, pour former un interféromètre et ont déterminé les réponses logiques de ce circuit à chacun des 8 terminaux en utilisant le modèle d’Hamiltonien de champ moyen de Hubbard, en incluant un terme de répulsion coulombienne.

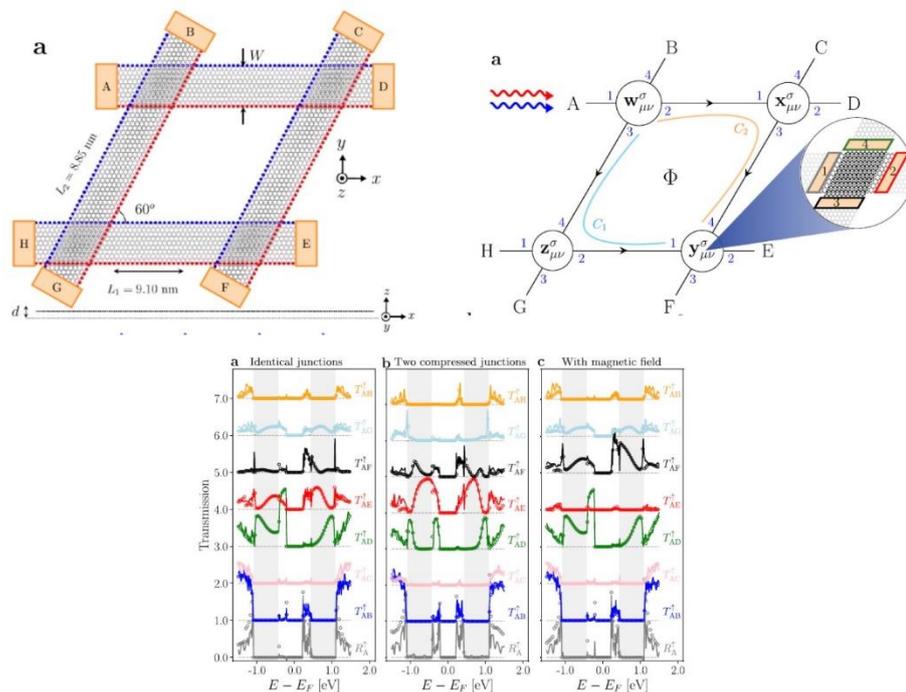


Figure : haut) à gauche, schéma de l’interféromètre de Mach Zender à base de 4 nano-rubans de graphène et 8 terminaux. Les lignes rouges et bleues correspondent respectivement à une polarisation de spin up et down. À droite, injection d’électrons dans le terminal A et réponse à chaque terminal suite à la diffusion dans les 4 différents centres libellés w, x, y et z. Φ représente le flux magnétique enfermé dans le contour des nano-rubans. bas) Résultats de transmissions électroniques pour des jonctions identiques, deux jonctions compressées et l’interféromètre avec un champ magnétique. Adapté de l’article *Journal of Physics Condensed Matter* 35, 374001 (2024). Copyright 2024 IOP.

Dans ce circuit, les électrons sont injectés dans un terminal et la réponse électronique est récupérée dans chacun des 7 autres terminaux. En plus des différentes combinaisons de polarisation de spin (8 sur l’ensemble de l’interféromètre) sur chaque bord de ruban, il est possible de modifier la distance verticale entre ruban (compression) et d’appliquer un champ magnétique qui va générer un flux dans le contour défini par les nano-rubans. Dans ce sens, les électrons sont transmis sans réflexion, et le système peut être considéré comme un réseau de centres de diffusion indépendants, dont la réponse est déterminée par un formalisme de matrices-S.

En résumé, bien que la réalisation expérimentale d’un tel circuit semble être pour le moins compliquée, ce travail théorique offre une belle perspective de réseau de portes logiques à base de nano-rubans de graphène. En outre, ce modèle inclut beaucoup de paramètres différents sur lesquels il est possible de jouer pour moduler la réponse en fonction du terminal considéré. Il s’agit donc d’un travail très intéressant qui pourrait inspirer de belles réalisations expérimentales.

Frédéric Chérioux

Les nanostructures de surface sont souvent caractérisées à l'échelle atomique par des microscopies en champ proche. La microscopie à effet tunnel (STM) peut cartographier la densité locale d'états d'un échantillon en détectant un courant d'électrons de tunnel à travers la jonction entre une pointe métallique et une surface (semi-)conductrice. La microscopie à force atomique (AFM) détecte une force entre la pointe et l'échantillon en montant la pointe sur un levier flexible. La microscopie à force atomique sans contact (NC-AFM) améliore la sensibilité de l'AFM en faisant osciller la pointe à sa fréquence propre, mesurant le changement Δf d'amplitude fixe dû à l'interaction pointe-échantillon. L'utilisation de pointes de sonde fonctionnalisées au monoxyde de carbone (CO) en nc-AFM a permis de résoudre des structures chimiques détaillées de molécules sur des surfaces, fournissant des progrès considérables dans la caractérisation des nanostructures moléculaires et/ou bidimensionnelles à l'échelle atomique. Cependant, ces caractérisations ont été réalisées sous des conditions cryogéniques (en dessous de 20 K). En revanche, si on veut caractériser par cette méthode des échantillons à température ambiante, la correction de la dérive thermique en temps réel est alors essentielle.

Les auteurs de l'**Université de Leeds** proposent une alternative au couple pointe CO et température cryogénique pour obtenir des images en nc-AFM à température ambiante tout en conservant la résolution sub-moléculaire. Pour cela, ils ont développé une nouvelle approche qui permet de contourner les problèmes de drift à température ambiante. Sans rentrer dans les détails, la méthodologie est fondée sur l'acquisition à hauteur constante des images tout en utilisant une vitesse de scan élevée pour atténuer les effets du drift. L'autre point important est d'augmenter l'interaction molécule-surface pour « fixer » les molécules et limiter les effets du drift thermique. Ainsi les auteurs ont utilisé la surface de Si(111)-B qui est bien connue pour permettre l'observation de molécules isolées ou de réseaux 2D par STM. Ils ont observé des molécules planes (phthalocyanines) ou tridimensionnelles (C_{60}) avec des résolutions submoléculaires très intéressantes.

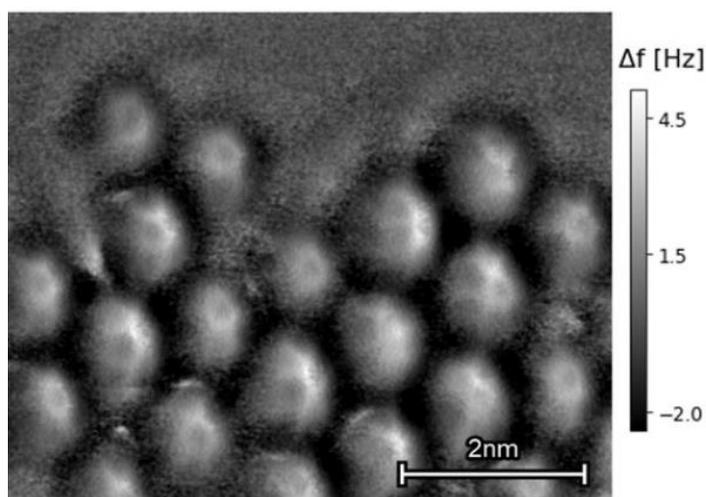


Figure : Image nc-AFM à température ambiante d'un réseau de fullerènes déposés sur Si(111)-B ($V_{\text{gap}} = + 0.2$ V ; $A_0 = 20$ nm)

La nouveauté réside dans le développement d'une méthodologie associant instrumentation AFM et choix d'une surface pour pouvoir acquérir des images en nc-AFM avec une résolution sub-moléculaire à température ambiante. C'est un point important car compte-tenu de l'inflation des coûts des fluides cryogéniques, des solutions techniques permettant de travailler à température ambiante tout en conservant la résolution deviennent très intéressantes.

Precise determination of molecular adsorption geometries by room temperature non-contact atomic force microscopy
T. Brown, P. J. Blowey, A. Sweetman
Communications Chemistry 7, 8 (2024)
DOI : [10.1038/s42004-023-01093-z](https://doi.org/10.1038/s42004-023-01093-z)
Intramolecular force mapping at room temperature
T. Brown, P. J. Blowey, J. Henry, A. Sweetman
ACS NANO 17, 1298 (2023) - DOI : [10.1021/acsnano.2c09463](https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09463)

Yannick Dappe

En électronique moléculaire, les molécules sont déposées en solution dans un solvant sur une surface ou entre les électrodes dans les systèmes de mesure de jonctions à cassure. Par conséquent, ces molécules de solvant sont présentes dans la mesure, mais ne sont que rarement prises en compte dans l'interprétation de la mesure ou dans la modélisation de ces systèmes. En particulier, les calculs dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ne considèrent que la molécule unique connectée aux électrodes, alors que les molécules de solvant peuvent potentiellement affecter les sites d'adsorption moléculaires et donc la conductance.

Les auteurs de l'**Université de Columbia à New York**, se sont penchés sur cette question en effectuant des mesures de conductance sur des molécules connues dans la littérature en comparant les résultats pour deux solvants différents. Ils ont également effectué la modélisation DFT correspondante.

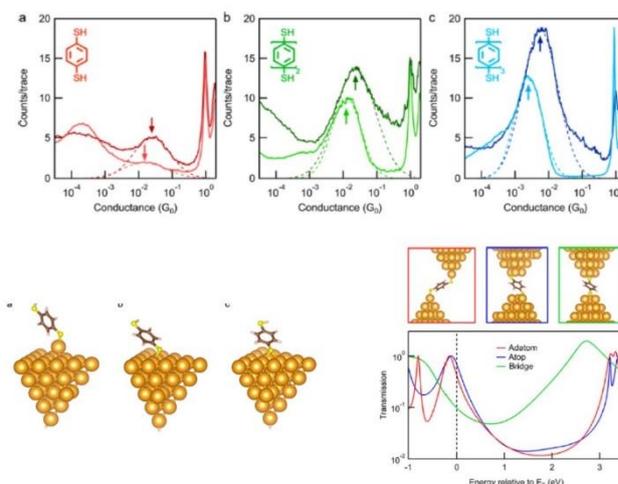


Figure : haut) Histogrammes de conductance pour (a) BDT, (b) BPDT et (c) TPDT dans du CIN (courbes sombres) et du BrN (courbes claires). Les tirets correspondent aux fits gaussiens et les flèches indiquent les maxima. bas) Différents sites d'adsorption de BDT/Au testés en DFT. Jonctions moléculaires sur la base des sites d'adsorptions considérés et courbes de transmissions correspondantes. Adapté de l'article *Nano Letters* 24, 703 (2024). Copyright 2024 ACS.

Les molécules considérées sont des benzènedithiols (BDT), biphenyldithiols (BPDT) et triphényldithiols (TPDT), mesurées dans du chloronaphtalène (CIN) et du bromonaphtalène (BrN). Expérimentalement, la meilleure conductance est obtenue pour les mesures dans le CIN.

Les sites d'adsorption adatome, top et bridge sur l'or sont ensuite testés en calculs DFT, avec pour résultat, un ordre dans les énergies d'adsorption avec adatome > bridge > top. Ensuite, les jonctions correspondant à ces sites d'adsorption sont modélisées et leurs transmissions électroniques sont déterminées en DFT. La transmission la plus faible correspond au site d'adsorption bridge. Sur cette base, les auteurs en déduisent que les mesures dans le BrN conduisent préférentiellement à un site d'adsorption bridge, ce qui explique la plus faible transmission électronique par rapport aux mesures réalisées dans le CIN. En ce sens, l'effet du solvant est de modifier le site d'adsorption de la molécule sur les électrodes. En parallèle, les énergies d'adsorption des molécules de solvant BrN et CIN sur les différents sites de l'or ont également été testées. Il en résulte que la probabilité d'adsorption d'une molécule de BrN sur un adatome est beaucoup plus importante que celle d'une molécule de CIN, ce qui augmente la probabilité d'adsorption de la molécule mesurée sur un site bridge. Ces derniers calculs étayent les résultats de plus faible conductance dans le BrN.

Bien que présentant un certain intérêt sur l'étude de l'influence du solvant dans la conductance moléculaire, et malgré une certaine cohérence entre expérience et théorie, ce travail n'offre finalement que peu d'explications sur l'effet réel du solvant. Les hypothèses formulées sont vérifiées, mais le modèle reste assez pauvre pour expliquer un phénomène aussi complexe que l'effet du solvant, et il n'empêche pas la formulation d'autres hypothèses tout aussi valables. En résumé, nous sommes encore loin d'une modélisation complète de la jonction moléculaire dans son solvant.

Solvent-Mediated Modulation of the Au-S Bond in Dithiol Molecular Junctions
J. Dalmieda, W. Shi, L. Li and L. Venkataraman
Nano Letters 24, 703 (2024) - DOI : [10.1021/acs.nanolett.3c04058](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c04058)

Experts et membres du Conseil Scientifique NEMO

Amandine BELLEC

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) UMR 7162 – Paris

Marie Laure BOQUET

Laboratoire de physique de l'ENS (LPENS) – UMR 8023, Paris

Xavier BOUJU

CEMES – UPR 8011, Toulouse

Stéphane CAMPIDELLI

Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN)

DRF/IRAMIS/NIMBE (UMR 3685) – Saclay

Frédéric CHERIOUX

Institut Franche-Comté électronique mécanique thermique et optique – sciences et technologies (FEMTO-ST) – UMR 6174, Besançon

Saïoa COBO

Département de Chimie Moléculaire (DCM) – UMR 52550, Grenoble

Johann CORAUX

Institut Néel – UPR 2940, Grenoble

Jean-François DAYEN

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) – UMR 7504, Strasbourg

Bruno FABRE

Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR 6226, Rennes

Benoit HACKENS

Université Catholique de Louvain, Louvain (Belgique)

Jean Christophe LACROIX

Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) – UMR 7086, Paris

Philippe LECLERE

Laboratory for Chemistry of Novel Materials, Mons (Belgique)

Richard MATTANA

Unité Mixte de Physique CNRS/Thales (UMPhy) – UMR137, Saclay

Anna PROUST

Institut Parisien de Chimie Moléculaire UMR 8232 – Sorbonne Université – Paris

Patrice RANNOU

Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) – UMR 5279, Grenoble

Paolo SAMORI

Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (ISIS) – UMR 7006, Strasbourg

Pierre SENEOR

Unité Mixte de Physique CNRS/Thales (UMPhy) – UMR137, Saclay

Olivier SIRI

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) – UMR7325, Marseille

Dominique VUILLAUME

Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) – UMR 8520, Lille

Jean WEISS

Institut de Chimie de Strasbourg – UMR 7177, Strasbourg

Membres du bureau NEMO

Pascal Martin, Directeur du GDR

Laboratoire ITODYS, UMR 7086, Université de Paris Cité

Yannick Dappe, Directeur adjoint du GDR

Laboratoire SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay

Stéphane Lenfant, Directeur adjoint du GDR

Laboratoire IEMN, UMR 8520, Université de Lille

Maria Luisa Della Rocca

Laboratoire MPQU, MR 7162, Université de Paris Cité

Laurent Limot

Laboratoire IPCMS, UMR 7504, Université de Strasbourg

Denis Frath

Laboratoire LCH, UMR 5182, ENS de Lyon

Neus Vila

Laboratoire LCPME, UMR 7564, Université de Lorraine

Vincent Huc

Laboratoire ICMMO, UMR 8182, Université Paris Saclay