HDR de Stéphane Lenfant, Lille 1, 2013

UNIVERSITE DE LILLE 1

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
EN SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE : DE LA JONCTION AU COMPOSANT

PAR
STÉPHANE LENFANT

Soutenue le vendredi 13 décembre 2013 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs :	Philippe LAFARGE
	Jean-Pierre SIMONATO
	Jean-Pierre TRAVERS
Examinateur :	Philippe BLANCHARD
	Gilles DAMBRINE
Garant :	Dominique VUILLAUME

N° d'ordre : 41251

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

TABLE DES MATIERES

CONTENU

Table des matières 2

Préambule – Parcours Professionnel 4

Introduction au mémoire 7

1. Réalisations de jonctions moléculaires 11

1.1 Revue des techniques pour former les jonctions métal/molécule/métal 11

1.1.1 Les jonctions moléculaires avec une molécule unique 12

1.1.2 Les jonctions moléculaires avec plusieurs molécules 15

1.2 Réalisations de jonctions 22

1.2.1 Les jonctions réalisées par lithographie 23

1.2.2 Les jonctions réalisées par contact liquide 26

1.2.3 Les jonctions réalisées par C-AFM 26

2. Etude énergétique et réalisation de jonctions moléculaires tunnels 28

2.1 La *Transition Voltage Spectroscopy* 29

2.2 Systèmes étudiés par TVS 31

2.3 Résultats électriques sur les jonctions sans oxyde aux interfaces 33

2.4 Résultats électriques sur les jonctions avec au moins une interface oxydée 35

2.5 Interprétations 37

3. Transistor moléculaire avec une SAM comme canal conducteur : le SAMFET 49

3.1 Réalisation des SAMFETs par *top contact* 49

3.1.1 Synthèse de la SAM formant le canal conducteur 50

3.1.2 Réalisation technologique du SAMFET 52

3.2 Caractérisation électrique du transistor *top contact* 53

3.3 Comparaison entre les transistors *top contact* et *bottom contact* 55

3.4 L'évolution récente des SAMFETs dans la bibliographie 57

4. Etude de jonctions moléculaires stimulables 66

4.1 Etude du greffage d'oligothiophène par simple ou double fixation sur or 66

4.2 Molécules chimiquement sensibles 69

4.2.1 Fabrication des échantillons et caractérisation structurale 70

4.2.2 Propriétés électroniques 71

4.3. Etude de commutateurs moléculaires électro-optiques 73

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

4.3.1. Synthèse et caractérisation structurale des SAMs d'AzBT 75
4.3.2. Caractérisation électrique à l'échelle nanométrique par C-AFM 77
4.3.3. Caractérisation électrique à l'échelle micrométrique par contact à l'eutectique GaIn 78
4.3.4. Origine de ce ratio de conductance élevé 81
Conclusion du mémoire 94
Projet de recherche 95
Bibliographie 97
A1. Annexe 1 : Autres activités du chercheur 106
A1.1 Formation et encadrement 106
A1.1 Encadrement de Post-doctorants 106
A1.2 Encadrement de Doctorants 106
A1.3 Encadrement de Stagiaire de Master 107
A1.2 Enseignement et diffusion de la culture scientifique 107
A1.3 Expertise 108
A1.3.1 Participations à des jurys 108
A1.3.2 Participations à des comités 108
A1.3.3 Travaux d'expertises 108
A1.4 Collaborations et valorisations 109
A1.4.1 Collaborations contractualisées 109
A1.4.2 Collaborations non contractualisées 112
A2. Annexe 2 : Liste Bibliographique du chercheur 115
A2.1 Articles dans des Revues Internationales à Comité de Lecture 115
A2.2 Conférences Internationales à Comité de Lecture 117
A2.3 Conférences Invitées 118
A2.4 Présentations orales dans une conférence 119
A2.5 Présentations par affiche dans une conférence 120

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

PREAMBULE – PARCOURS PROFESSIONNEL

Résumer quinze ans d'activités professionnelles demeure toujours un travail délicat. Cela passe immanquablement par des choix sur les aspects à développer de ceux que l'on préfère laisser de côté. Ce choix s'effectue généralement en se basant sur des critères plus ou moins objectifs. Dans ce manuscrit est présentée uniquement une synthèse de mon activité professionnelle des 10 dernières années, correspondant en fait aux 10 années passées comme chercheur CNRS. Cette décennie de recherche débute avec mon arrivée en octobre 2003 comme chargé de recherche à l'IEMN, dans le groupe MCMO (Matériaux et Composants Moléculaires Organiques), qui sera renommé plus tard NCM (Nanostructures et Composants Moléculaires), groupe dirigé par Dominique Vuillaume.

Avant d'entrer au CNRS, mon parcours professionnel commence par une thèse réalisée à l'IEMN (1998 à 2001) dans le groupe physique dirigé à l'époque par Christophe Delerue. Lors de mes 25 ans, je débute cette thèse après avoir suivi une formation purement universitaire à l'université de Lille 1 : DEA Sciences des matériaux mention Bien en 1997, et une maitrise de physique mention Assez Bien en 1996. De retours du service national réalisé dans l'armée de l'air puis détaché au sein de Météo France comme secrétaire, je débute une thèse intitulée « Monocouches auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires » sous la direction de Dominique Vuillaume en septembre 1998.

Durant ces trois années de thèse nous réaliserons la synthèse, les caractérisations structurales et électriques de monocouches auto-assemblées (SAMs) greffées sur substrat de silicium avec son oxyde natif. La synthèse s'appuyait sur l'utilisation de molécules de silane (trichlorosilane) avec une chaîne alkyle (appelée σ de 8 à 17 atomes de carbone), et terminée par une double liaison carbone. Ces SAMs ont ensuite été fonctionnalisées par des groupements riches en doubles liaisons carbone (dite π) par modification chimique de surface (oxydation puis estérification). Les étapes de synthèse et la SAM finale ont été caractérisées par ellipsométrie, angle de contact, spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction X rasante et microscopie champ proche. Les caractérisations électriques de ces nouveaux systèmes moléculaires réalisés par dépôt d'aluminium en surface au travers un masque mécanique pour former l'électrode supérieure, ont montré un comportement redresseur de courant de ces SAMs dites σ-π. En effet, le courant mesuré à 1V présentait en moyenne un ratio de conductance de 7 en moyenne et de 16 dans le meilleur des cas. L'origine de cet effet a été expliqué en considérant le diagramme d'énergie de la structure[1,2].

Passé la thèse, je rejoins en septembre 2002 pour un an le CEA à Saclay dans le cadre d'un contrat post-doctoral dans le Laboratoire des Composants Organiques Fonctionnels (LCOF) dirigé par Gilles Vériot. L'étude financée par TOTAL et réalisée sous la tutelle de Bernard Geffroy et Muriel Firon, portait sur l'analyse du vieillissement et de l'encapsulation de composants électroniques organiques, comme les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et les cellules organiques photovoltaïques (OPVC). Le vieillissement des composants organiques sous oxygène et lumière était suivi par FTIR afin de détecter les cinétiques de dégradation des polymères utilisés dans ces composants. Puis, pour réaliser des perméamètres ultra sensibles (capable de mesurer des perméabilités de l'ordre de 10^{-3} cm^3 m^{-2} $jour^{-1}$ pour l'oxygène et 10^{-6} g m^{-2} $jour^{-1}$ pour l'eau), nous avons repris la technique dite du « calcium test » basée sur le suivi de la dégradation du calcium métallique en oxyde de calcium sous l'effet de l'eau et de l'oxygène. Cependant, nous avons montré par analyse par

© 2014 Tous droits réservés.

sonde nucléaire (notamment par Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS) qu'à température ambiante le calcium est uniquement sensible à l'eau et non pas à l'oxygène[3]. Ce résultat a de ce fait changé les conclusions obtenues habituellement à partir du test au calcium.

De retour à l'IEMN en 2003 comme chercheur CR dans le groupe MCMO de Dominique Vuillaume, mon projet de recherche porte sur la réalisation de transistors à effet de champs avec comme canal conducteur une SAM (transistor appelé SAMFET). Ce travail et ces résultats seront présentés dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Comme nous le verrons, cette étude a permis de démontrer l'un des premiers SAMFETs de distance source drain nanomètrique et fonctionnant à des tensions faibles inférieures à 2 volts. Le canal conducteur est dans notre cas constitué d'une SAM terminée terthiophène ou quaterthiophène. De plus, les mobilités mesurées sur ces SAMFETs demeurent proches de celles mesurées sur des transistors organiques avec la même famille de molécule (mobilité de l'ordre de quelques 10^{-3} cm^2/Vs).

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la problématique du contact électrique en électronique moléculaire sur les SAMs et les nano-objets. Ce sujet très complexe demeure toujours présent en filigrane dans tout projet d'étude sur le transport électronique moléculaire. Comme détaillé au paragraphe 1.2, nous avons repris au laboratoire différentes techniques pour prendre les contacts électriques sur des SAMs. De plus, un investissement important a été réalisé durant ces dix années pour le développement de structures d'accueil pour les molécules par lithographie optique et électronique, voir les exemples de structures réalisées au paragraphe A1.4 de l'annexe pour la réalisation d'électrodes lithographiées nanométriques pour connecter des SWNTs (Single-Walled NanoTubes), réaliser des rubans de silicium pour des capteurs ou des grilles locales de transistor à nanotube par exemple.

La réalisation technologique de structures d'accueil pour les SAMs d'une part, ainsi que la réalisation de différentes techniques pour prendre les contacts électriques d'autre part, nous a permis d'étudier de nombreuses jonctions moléculaires de type métal/SAM/métal ou silicium/SAM/métal. Cette étude basée sur différentes molécules pour former les SAMs nous a permis dans le cadre de la thèse de Guillaume Ricoeur d'analyser plus en détail la technique dite de Transition Voltage Spectroscopy (ou TVS) sur un grand nombre de jonctions moléculaires. Nous verrons dans le chapitre 2 le détail de cette étude permettant de sonder la qualité des interfaces métal/SAM et d'estimer dans certains cas la position de l'orbitale moléculaire participant à la conduction électronique au sein de la molécule.

Durant ces dix années de recherche, nous avons également étudié en collaboration avec Jean Roncali et Philippe Blanchard du laboratoire MOLTECH-Anjou de l'université d'Angers de nombreuses molécules conjuguées déposées en SAM sur des surfaces d'or via une liaison soufre-or. Cette collaboration a donné lieu à plusieurs projets en commun : OPTOSAM en 2007, et SYNAPTOR et SYMONE démarrés tous deux en 2013. Pour ces molécules, nous avons une fois de plus utilisé les techniques de prise de contact électriques discutées précédemment pour caractériser électriquement les SAMs formées à l'aide de ces molécules. Ces SAMs ont été également caractérisées par de nombreuses techniques afin de juger de la qualité des films formés (ellipsométrie, angle de contact, spectroscopie IR et UV-visible, et XPS

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

notamment). Les systèmes les plus significatifs étudiés dans le cadre de cette collaboration seront présentés dans le chapitre 4.

A côté de ces activités de recherche, de nombreuses activités connexes ont été développées durant cette décennie. Citons pêle-mêle : l'encadrement de post-doc, de thésard, de master et d'étudiant, l'enseignement à l'université et en école d'ingénieur, l'expertise pour des comités de sélection de projet ou des éditeurs, la participation à des jurys de thèse, l'organisation d'une manifestation scientifique, les collaborations scientifiques au travers des différents projets où je me suis investi, et également les collaborations non contractualisées. L'ensemble de ces activités connexes à la recherche est listées dans l'annexe 1. Cette présentation professionnelle serait incomplète sans la liste des articles dans les revues internationales à comité de lectures (RICL), les conférences internationales à comité de lecture (CICL) et des conférences invitées. Cette liste sera donnée en annexe 2.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

INTRODUCTION AU MEMOIRE

L'électronique moléculaire voit le jour dans les années 70 avec d'une part le travail expérimental de Mann et Kuhn[4] sur la mesure de conductivité au travers de films de Langmuir-Blodgett d'acide gras, et d'autre part sur le travail théorique d'Aviram et Ratner[5] sur le comportement redresseur de courant lors du transport électronique dans certaines molécules. Il faudra tout de même attendre au moins deux décennies, vers la fin des années 1990, pour voir apparaître des études expérimentales plus nombreuses de conduction électronique à l'échelle de la molécule. Ce développement sera rendu possible grâce aux déploiements conjoints de la microscopie à champ proche et également des techniques de lithographie. Les premiers résultats de conduction électronique par microscope à effet tunnel obtenus par Joachim et al.[6] sont réalisés sur des molécules de fullerènes en 1995 au CEMES de Toulouse. Dans le même temps, le groupe de Mark Reed à l'université de Yale en collaboration avec le groupe de James Tour de l'université de Caroline du Sud obtiennent des résultats significatifs de transport sur différentes molécules en les contactant à l'aide de jonctions cassées[7]. Le succès enthousiasmant de ces premières mesures conduit vers 2000 à l'apparition des premiers articles de revue sur le domaine[8;9].

L'intérêt croissant que connait l'électronique moléculaire à partir de cette période, repose sur, d'une part le fait qu'une molécule est un objet quantique par nature dont les propriétés peuvent être modifiées par la chimie, et d'autre part par la perspective de réaliser des applications concurrentes ou complémentaires de la technologie silicium plus simplement, à plus faible coût ou avec une consommation électrique faible. Ceci est rendu possible grâce également aux propriétés d'auto organisation de certaines molécules. L'ambition initiale de l'électronique moléculaire de venir supplanter la technologie CMOS pour venir réaliser des composants encore plus petits et ainsi se conformer à la loi de Moore n'est plus vraiment d'actualité. Désormais, l'électronique moléculaire est plus envisagée comme un attrayant candidat pour la nanoélectronique du futur pour former des nouvelles fonctions, ainsi que de nouvelles architectures de circuit.

Plusieurs enseignements sont à tirer de ces deux décennies prospères en électronique moléculaire (pour une discussion plus complète du domaine voir le numéro spécial de *Nature Nanotechnology* de juin 2013[10]). Tout d'abord, le contrôle du contact de la molécule avec l'électrode demeure le challenge originel dans le domaine. La conductance de la jonction moléculaire (la ou les molécule(s) contactée(s) entre deux électrodes) est extrêmement sensible à la forme de l'électrode[11] et au type de liaison chimique entre la molécule et l'électrode[12;13]. De plus, le transport électronique dans la molécule subit une atténuation très forte avec la distance. Ce qui donne les conductances très faibles mesurées expérimentalement, généralement inférieures à 10^{-2} G_0[13] (avec G_0 la conductance élémentaire $G_0 = 2e^2/h = 77,5$ µS) ; bien que récemment, certaines jonctions moléculaires ont montré des conductances plus élevées autour de G_0 [14;15;16]. Ces faibles conductances mesurées généralement en électronique moléculaire impliquent une dissipation importante d'énergie dans le cas d'une haute densité d'intégration de ces systèmes moléculaires. Aujourd'hui l'électronique moléculaire demeure une électronique de « haute impédance ».

Ce contrôle difficile de la jonction moléculaire formée, associé à la sensibilité très élevée de la conductance avec à la fois, le contact molécule-électrode et aussi la longueur de la molécule, conduit systématiquement lorsque la mesure est répétée sur un même système, à

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

une grande dispersion des résultats. De ce fait, il semble désormais acquis pour l'ensemble de la communauté des chercheurs du domaine, de l'importance d'effectuer un grand nombre de mesures afin de réaliser des histogrammes de conductance pour un type de système donné.

Autre tendance dans le domaine c'est la recherche de nouvelles fonctions dans la jonction moléculaire. En effet selon la définition de Jean-Marie Lhen : l'électronique moléculaire c'est le « *traitement d'information par des effets photo-, électro-, iono-, magnéto-, thermo-, mécano- ou chimio-actifs à l'échelle d'édifices moléculaires* »[17]. Ces effets physiques extérieurs (sorte de stimuli) modifient la molécule au travers de sa structure moléculaire, sa conformation, ou son isomérisation et donc généralement modifient la conductance de la jonction moléculaire. Cette approche ouvre la voie à de nouvelles fonctions pour la jonction moléculaire comme par exemple la réalisation de capteur ou de mémoire.

A l'heure d'aujourd'hui, nous décelons plusieurs tendances générales qui ressortent des travaux de recherche publiés en électronique moléculaire :

- *résoudre le problème du sempiternel contact molécule-électrode* : La résolution de ce problème permet d'aller vers une meilleure reproductibilité et une meilleure fiabilité du composant moléculaire. Ce challenge qui date des premières expériences en électronique moléculaire, continue d'être d'actualité avec le développement de nouvelles techniques pour analyser les jonctions moléculaires et également la recherche d'un meilleur contrôle de l'interface molécule/électrode.
- *comprendre les mécanismes de conduction électronique mis en jeu dans les jonctions moléculaires* : L'interprétation des propriétés électroniques des systèmes moléculaires passe par un bon contrôle de la jonction (ce qui revient au point précédent), mais également par une bonne connaissance de la structure électronique de la jonction et plus particulièrement de la molécule. Ce dernier aspect passe par la mesure de la structure électronique de la molécule et également de la jonction dans son ensemble par les techniques de spectroscopie (par exemple l'*UV Photoelectron Spectroscopy* ou UPS, l'*Inverse PhotoEmission Spectroscopy* ou IPES et l'*Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy* ou IPES).
- *démontrer de nouvelles fonctions dans les composants moléculaires* ainsi que de nouvelles architectures pour ouvrir la voie vers d'autres paradigmes pour le traitement de l'information.

Notre travail en électronique moléculaire réalisé depuis 10 ans et décrit ici répond pleinement à ces tendances générales. Les systèmes moléculaires que nous avons étudiés sont constitués de monocouches auto-assemblées (SAMs) d'épaisseur moléculaire (donc quelques nanomètres). Ce système présente l'avantage d'être parfaitement organisé à l'échelle moléculaire : l'orientation des molécules, l'organisation entre molécules, ainsi que l'aire de chaque molécule sont maîtrisées et mesurables au sein de ce film moléculaire 2D.

Tout d'abord, nous commencerons ce manuscrit par la problématique de la formation expérimentale de la jonction moléculaire. Dans un premier temps nous décrirons les principales techniques développées en électronique moléculaire depuis les débuts de ce domaine, pour contacter électriquement des molécules et former une jonction moléculaire électrode/molécule/électrode. Cette étape demeure le passage obligé avant d'envisager

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

toute étude des propriétés de transport électronique au sein d'une molécule. Cette présentation bibliographique des réalisations de jonctions moléculaires pour contacter une molécule unique ou un ensemble de molécule n'a pas la prétention d'être exhaustive. Sont présentées ici les techniques les plus significatives en mon sens. Puis, dans un second temps (au paragraphe 1.2) seront décrites les techniques expérimentales que nous avons utilisé pour la suite de ce travail. Ces techniques sont pour la plupart basées sur celles décrites précédemment, et destinées plus précisément à former des jonctions moléculaires avec des SAMs.

La deuxième partie de ce mémoire répond à la problématique des mécanismes de transport au sein de la jonction. Pour cela nous étudierons une technique très utilisée depuis quelques années appelée *Transition Voltage Spectrocopy* (ou TVS), et qui permet en théorie de remonter au niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire impliquée dans le transport électronique au sein de la molécule. Cette technique, de prime abord, permet de concurrencer les méthodes spectroscopiques évoquées plus haut (UPS et IPES), avec en plus l'avantage d'étudier la jonction dans sa totalité et non pas, comme généralement avec ces méthodes spectroscopiques, uniquement la molécule sur une seule électrode. Notre approche dans cette partie repose sur l'analyse par TVS d'un grand nombre de jonctions moléculaires formées par différentes techniques (nous en avons sélectionné cinq parmi celles décrites au chapitre précédent), et différentes molécules déposées en SAM (en fait 3 familles de molécule). Ce qui représente un total d'environ 35 jonctions moléculaires étudiées par la technique de TVS. Les résultats obtenus, en gardant à l'esprit l'importance de réaliser un grand nombre de mesures sur chaque jonction pour obtenir des statistiques, seront comparés à ceux obtenus par UPS et IPES afin d'estimer la pertinence de la technique TVS. Nous verrons que ce travail met en lumière l'importance de l'interface sur l'interprétation des résultats obtenus par TVS.

La troisième partie du mémoire traitera de la réalisation d'un composant moléculaire : le transistor à effet de champ dont le canal conducteur est constitué d'une SAM. La fabrication à l'aide d'électrodes coplanaires de ce type de composant, nommé *Self Assembled Monolayer Field Effect Transistor* ou SAMFET, sera décrite. Nous verrons que ce transistor donne des valeurs de mobilités comparables à celles obtenues sur des transistors organiques avec un canal conducteur plus épais. De plus, les tensions nécessaires au fonctionnement de ce SAMFET sont très faibles (inférieures à 2V). C'est la première démonstration de SAMFET avec des tensions de fonctionnement proches du volt, ce qui ouvre la porte à la réalisation de composants et de circuits moléculaires à faible consommation.

La quatrième est dernière partie s'intéressera à la réalisation de jonctions moléculaires stimulables, c'est-à-dire des molécules dont la conductance change sous l'effet d'une excitation extérieure. Nous démontrerons ainsi de nouvelles fonctions pour ces jonctions moléculaires. Ce chapitre se décompose en trois parties. Tout d'abord, nous comparerons les conditions de greffage sur substrat d'or pour des SAMs constituées de molécules dérivées quaterthiophène avec une ou deux fonctions thiol. Puis, nous étudierons une molécule déposée en SAM capable de réagir avec des cations Pb^{2+}. Cette réaction modifie les propriétés électroniques de la jonction et donc ici sa conductance ; ce qui ouvre la voie à la réalisation de capteur à partir de ce type de système. Dernier exemple de ce chapitre sur les jonctions excitables optiquement nommées commutateurs électro-optiques. Ici, la jonction

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

est constituée d'une molécule avec un groupement azobenzène. Ce groupement peut basculer optiquement et réversiblement entre deux isomères. Ces deux isomères ont des conductances différentes, le rapport des conductances moyen a été mesuré à environ $1{,}5.10^3$ et avec une valeur maximum de 7.10^3. Ce ratio de conductance entre les deux isomères demeure à ce jour le plus élevé mesuré pour des jonctions moléculaires à base de molécules dérivée azobenzène.

Ce mémoire sera clôturé par une conclusion qui reprendra les principaux résultats décrits dans ce manuscrit, ainsi qu'une présentation des perspectives envisagées à ces travaux.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

1. REALISATIONS DE JONCTIONS MOLECULAIRES

La principale question posée dans le domaine de l'électronique moléculaire depuis 40 ans de recherches demeure « *Comment contacter électriquement les molécules au monde macroscopique* ? ». Durant ces quatre décennies de nombreuses techniques ont vu le jour en vue de réaliser des structures dans le but d'accueillir la (ou les) molécules à adresser électriquement. Les deux principales difficultés pour atteindre ce but sont :

- *les dimensions misent en jeu* ; en effet la dimension caractéristique de la molécule est le nanomètre. La réalisation d'électrodes séparées de quelques nanomètres demeure très difficile à réaliser technologiquement. De plus à ces échelles, il est difficile de contrôler à l'atome près les structures réalisées ; ces structures présenteront donc immanquablement une dispersion d'un échantillon à l'autre.
- *la relative fragilité des composants étudiés* ; les molécules comme tous les composants organiques sont sensibles à l'environnement (eau, oxygène et rayonnement) et également peu résistants aux procédés technologiques en général. Par exemple, le dépôt de métal sur les matériaux organiques conduit à des problèmes de réactions chimiques à l'interface molécule/métal, de diffusion et de pénétration du métal[18].

Le véritable essor des mesures électriques sur des molécules apparaitra avec le déploiement de la microscopie à champs proche dans les années 1980 ; avec d'une part le développement du microscope à effet tunnel[19] (STM) et d'autre part le microscope à force atomique[20] (AFM), tous deux issus du laboratoire d'IBM à Zurich. Ces outils permettent de voir les molécules mais également de mesurer leur conductance.

Cet essor de la microscopie champs proche, s'est accompagné dans le même temps de l'émergence des techniques de lithographie en particulier, et de la technologie silicium en général. Dans les années 70, les pistes lithographiées sur les composants commerciaux étaient de 10 µm pour atteindre aujourd'hui le nœud technologique de 22 nm. Le prochain nœud technologique de 14nm est prévu pour être développé par les compagnies des semi-conducteurs en 2014 selon l'*International Roadmap for Semiconductors* (ITRS – www.itrs.net). L'ITRS voit encore plus loin en estimant des dimensions caractéristiques de 5nm en 2022, pour la lithographie à l'échelle industrielle.

La conjugaison de ces deux évolutions technologiques a conduit à partir de la fin des années 90 et au début des années 2000 à l'émergence de nombreuses démonstrations expérimentales de mesures de conductances sur une seule ou plusieurs molécule(s). De nombreuses techniques ont été développées pour accéder aux propriétés électroniques de la molécule en formant des jonctions métal/molécule/métal ou semi-conducteur/molécule/métal. Dans la première partie de ce chapitre, nous passerons en revue les différentes techniques démontrées depuis 20 ans pour contacter électriquement les molécules. Puis dans un second temps, l'ensemble des techniques développées pour adresser les molécules lors de nos travaux sera présentées.

1.1 Revue des techniques pour former les jonctions métal/molécule/métal

Parmi toutes les jonctions moléculaires démontrées depuis ces deux dernières décennies (voir les articles de revues suivantes pour plus de détails : [21 - 26]), nous distinguons deux familles de jonctions, plus au moins distinctes, basées sur le nombre de molécules présentes

© 2014 Tous droits réservés.

dans la jonction. Nous détaillerons dans un premier temps la réalisation de jonctions moléculaires comportant une seule molécule, puis la fabrication de jonctions moléculaires comportant un ensemble de molécules.

1.1.1 Les jonctions moléculaires avec une molécule unique

Il y a trois techniques permettant d'accéder à la jonction moléculaire unique : la jonction cassée, le STM et enfin la combinaison des deux techniques : la jonction cassée par STM.

1.1.1.1 La jonction cassée

Historiquement, il s'agit avec le STM de l'une des premières méthodes démontrées expérimentalement pour contacter la molécule unique. Elle a été introduite en 1997 par l'équipe de Mark Reed de l'université de Yale en collaboration avec James Tour de l'université de Caroline du sud[7]. La technique de la jonction cassée repose sur la formation d'un fil d'or sur un substrat flexible (polyimide[27] ou bronze phosphoreux[28]) le moins large possible (de l'ordre de 100nm dans les premières expériences voir Figure 1d[28]), que l'on vient fléchir mécaniquement pour le casser.

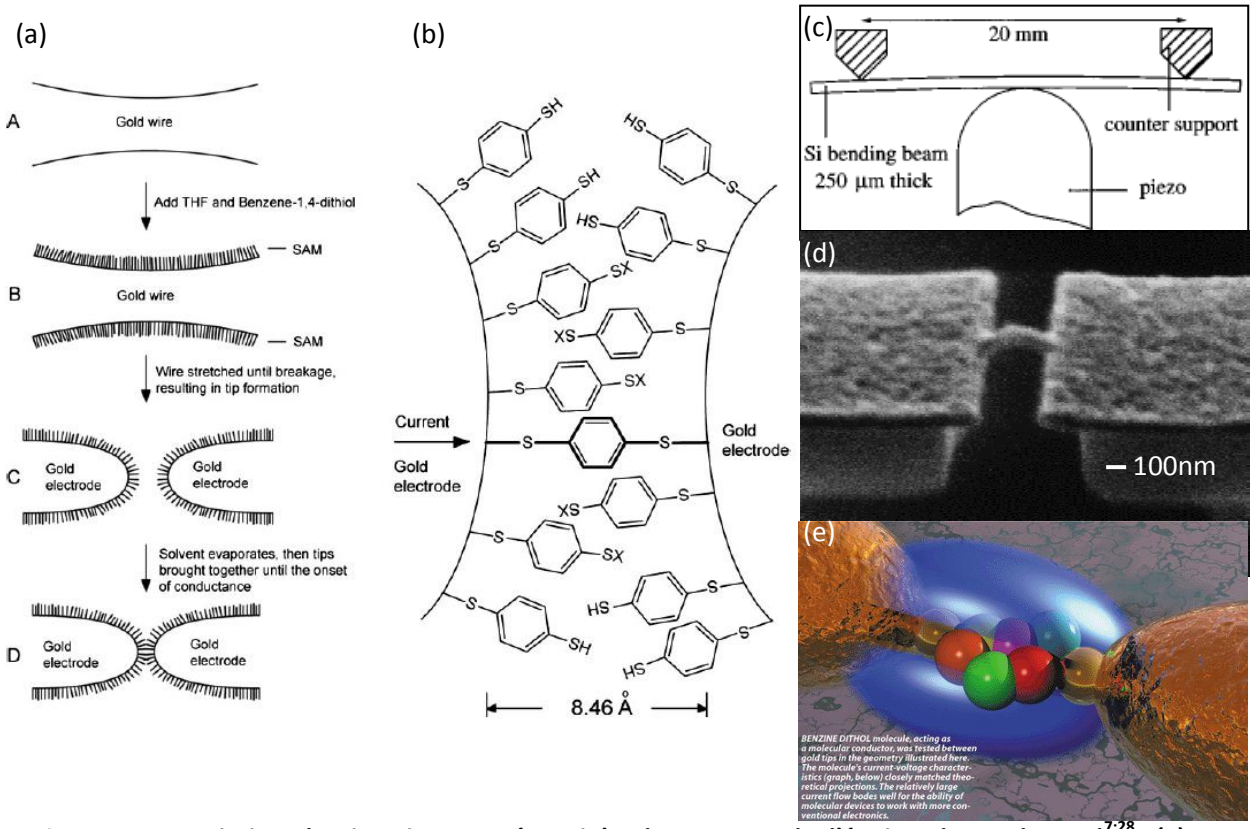


Figure 1 : Description des jonctions cassées, tirée des travaux de l'équipe de Mark Reed[7;28]. (a) Vue synoptique des étapes de mesure de la jonction moléculaire. (A) fil d'or avant la cassure (B) après ajout des molécules formation d'une SAM sur le fil, (C) cassure mécanique de la jonction, formation de deux pointes couvertes par la SAM, (D) contrôle de la distance entre les deux pointes pour réaliser la mesure électrique ; (b) Vue schématique des molécules dans la jonction ; (c) Echantillon monté sur un système de fléchissement en trois points de contact, le fléchissement est contrôlé au centre par un piézoélectrique ; (d) Photographie MEB du composant avant cassure ; (e) Vue d'artiste de la jonction moléculaire avec la molécule de benzène dithiol connectée entre les deux électrodes avec le nuage électronique en bleu.

La distance entre les deux électrodes peut être contrôlée très précisément à l'aide d'une céramique piézoélectrique dans une configuration en trois points Figure 1c. Le déplacement du piézo permet de former et déformer la jonction, il est ainsi possible de reproduire la

© 2014 Tous droits réservés.

mesure pour réaliser des statistiques. La distance inter-électrode reste stable avec le temps ; cette dérive est estimée inférieure à environ 0.2 pm.h^{-1}.[27]

Pour intercaler la molécule dans l'espace inter électrode, les auteurs placent le fil d'or en contact avec une solution contenant la molécule (ici la molécule de benzène dithiol), afin de former une SAM sur le fil (Figure 1aB). Puis après cassure, le solvant est évaporé, avant d'approcher doucement les deux électrodes. Le suivi en direct du courant lors de ce rapprochement des électrodes permet de déterminer le saut de courant associé à la connexion de la molécule entre les deux contacts (situation de la Figure 1b). L'approche après évaporation du solvant peut être réitérée un grand nombre de fois pour obtenir des statistiques de conductances sur la molécule étudiée.

Suite à ces travaux initiés à l'aide de la molécule de benzène dithiol, d'autres travaux ont utilisé cette même technique pour caractériser d'autres systèmes et démontrer par exemple: la formation de fils moléculaires (à l'aide de molécules bisthiolterthiophene[29;30], bis(mercaptophenyl-ethinyl)-anthracene et bis(mercaptophenyl-ethinyl)-acetyl-amino-nitro-benzene)[31]), la mesure du bruit quantique (molécule de D_2[32]), la réalisation de commutateurs réversibles (à l'aide de bipyridyl-dinitro oligophenylene-ethynylene dithiol[33]) et de mesures électriques combinées à des mesures de SERS (*Surface-enhanced Raman Scattering*)[34].

1.1.1.2 Le STM

Parallèlement à l'approche technologie silicium, l'approche par microscopie en champ proche se développe pour accéder également à la conductance de la molécule unique. En 1995, le premier article à notre connaissance reportant une conductance sur une seule molécule, utilise le STM sous ultra vide pour caractériser un fullerène déposé sur une surface d'or[35;6]. Les auteurs constatent un comportement ohmique (résistance de 5 MΩ) sur la caractéristique électrique de la jonction pour des tensions comprises entre -200 mV et 200 mV. La limitation principale de cette technique réside dans la présence d'un gap de vide entre la molécule et la pointe de STM difficilement contrôlable, qui ajoute une résistance de contact dans la jonction moléculaire formée. En faisant varier la pointe de moins de 0,5nm de la surface, ces auteurs observent des changements de conductance de 7 décades sur la jonction[6]. D'où la valeur de conductance mesurée qui reste dépendante de l'expérience (dimension du gap pointe-molécule, forme de la pointe).

Pour répondre à cette limitation, une approche comparative de la conductance entre deux molécules a été développée. Pour ce faire, les auteurs intercalent des molécules (dérivé di(phenylène-éthynylène)benzènethiolate terminée thiol ou encore appelé fil moléculaire par les auteurs), par greffage dans les défauts d'une monocouche auto-assemblée (SAM de n-dodecanethiol dite « non conductrice »)[36]. L'image STM du système (Figure 2a) montre l'apparition de points blancs sur la surface en présence du fil moléculaire. Ces points blancs correspondent aux molécules insérées dans la SAM. La différence de hauteur apparente en STM de 0.7 nm entre la SAM et le fil moléculaire ne provient pas de la différence d'une longueur entre les deux molécules (elles sont à peu près identiques en longueur), mais d'une différence de conductivité entre les deux molécules. Donc, cette méthode permet de montrer que ces fils moléculaires possèdent une très haute conductivité par rapport aux molécules de n-dodecanethiol.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Le STM permet de plus d'accéder aux niveaux d'énergie de la molécule en faisant varier la polarisation pointe-surface. Les orbitales moléculaires peuvent être imagées, voir par exemple le pentacène sur NaCl[37]. Les valeurs de ces niveaux d'énergie sont estimées sur la caractéristique courant-tension au travers des augmentations de courant qui correspondent à des alignements des niveaux d'énergie de la molécule avec les énergies de Fermi de la pointe ou du substrat. Par exemple, la caractéristique électrique d'une molécule de TEMPO (Figure 2b) mesurée par STM présente des pics révélateurs de ce type d'alignement, pour des tensions négatives (Figure 2d) ou positives (Figure 2e) respectivement pour un substrat de silicium de type n ou p. L'origine de cet effet s'explique entièrement selon les auteurs par des alignements (ou résonances) d'énergie de la molécule avec les énergies de Fermi des électrodes[38].

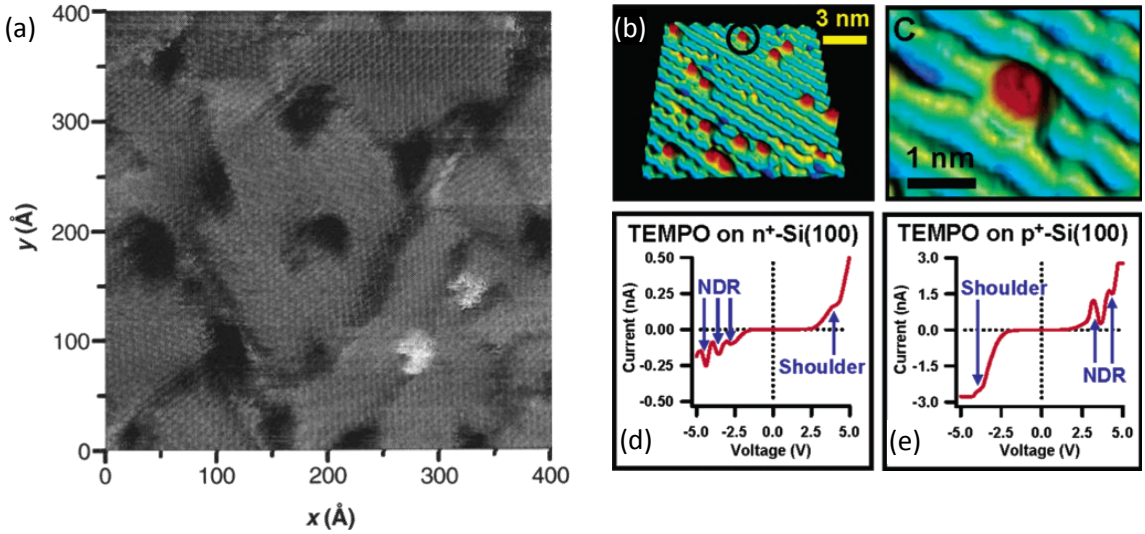


Figure 2 : (a) Image STM d'une couche mixte n-dodecanethiol avec des fils moléculaires (OPE oligophenylenevinylene) intercalés dans les défauts de la SAM de n-dodenathiol[36]; (b) Images STM d'une molécule de 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO).physisorbée sur une surface de silicium. Les courbes courant-tension mesurées sur la molécule de TEMPO sur du silicium dopé n (d) et p (e) sont tracées sous les images STM[38].

Cette technique de mesure par STM sur molécule isolée a permis de développer de nombreuses études sur les propriétés électroniques de molécules, comme par exemple la démonstration du blocage de coulomb dans des molécules[39] et l'étude de commutateurs optiques à base de diaryléthènes[40].

1.1.1.3 Les jonctions cassées par STM

Plus récemment une méthode hybride entre la jonction cassée et le STM (détaillés tous deux plus haut), a été démontrée avec un STM doté d'une pointe d'or[41]. Le principe illustré à la Figure 3 repose sur la mise en contact d'une pointe de STM en or, avec une surface d'or, le tout plongé dans une solution contenant la molécule à caractériser (la bipyridine ici). En rétractant progressivement la pointe après ce contact se forme successivement un filament d'or, puis un filament monoatomique (schéma Figure 3A), puis une jonction cassée dans laquelle peut venir s'intercaler une molécule (schéma Figure 3C) ou plusieurs molécules. En mesurant la conductance lors de ce déplacement de la pointe, des paliers apparaissent, correspondant aux différentes situations : un filament d'or constitué de 1 à 3 atomes de section (Figure 3A) ou une ou plusieurs molécules contactées dans la jonction brisée (Figure

© 2014 Tous droits réservés.

3C). En réitérant l'opération un grand nombre de fois (au-delà de 1000), les histogrammes de ces paliers de conductance font ressortir des pics clairs, associés à des configurations précise : le filament en or de 1 à 3 atomes de section fait ressortir des pics à 1 à 3 G_0 (Figure 3B), et les 1 à 3 molécules contactées dans la jonction à des pics de 0,01 G_0, 0,02 G_0 et 0,03 G_0 respectivement (où G_0 désigne le quantum de conductance élémentaire $G_0 = 2e^2/h$ soit $7{,}75.10^{-5}$S).

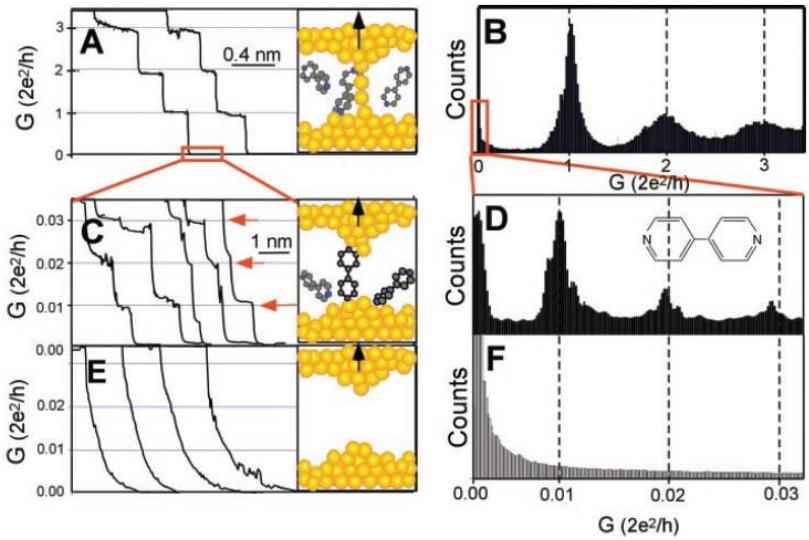


Figure 3 : Evolution de la conductance d'une jonction surface d'or–pointe en or de STM en fonction du déplacement de la pointe : (A) les 3 marches de conductance correspondent à la formation d'un fil d'or constitué de 1 à 3 atomes entre la pointe et le substrat, (B) les statistiques des valeurs de ces marches sur 1000 jonctions font ressortir 3 pics centrés sur des multiples du quantum de conductance élémentaire ($2e^2/h$) correspondants aux différentes largeurs de fils. En zoomant dans la marche au voisinage de la conductance nulle d'autre marche apparaissent correspondant à la présence de molécule(s) intercalées entre les deux pointes d'or. Les statistiques font ressortir des pics de conductance à $0.01G_0$, $0.02G_0$ et $0.03G_0$ associés à la connexion de 1, 2 ou 3 molécule(s) dans la jonction. (E) En l'absence de molécule plus aucun pic n'apparait dans cette région (F)[41].

Cette approche basée sur un grand nombre de mesures permet d'accéder à des valeurs reproductibles de la conductance des molécules. En effet il s'agit ici d'un progrès important, car jusqu'à présent, la dispersion des conductances sur une même molécule était très importante (sur une même chaine alkyle les conductances peuvent différer de 4 décades d'un laboratoire à l'autre)[42]. Cette technique de jonction par STM a permis de démontrer la réalisation de commutateurs optiques à base de dithiényléthène[43] ou d'azobenzène[44], l'influence du ligand sur la conductance[13], la dépendance linéaire de la conductance avec le cosinus carré de l'angle entre les deux groupes phényles d'une molécule[45], des commutateurs mécaniques[46], la mesure thermoélectrique[21], la comparaison entre électrodes d'or et d'argent[47] et les interférences quantiques dans le transport électronique[48].

1.1.2 Les jonctions moléculaires avec plusieurs molécules

Sans aller jusqu'à la molécule unique, de nombreuses techniques ont vu le jour pour contacter des molécules déposées par auto-assemblage sur une surface conductrice. L'avantage ici est d'avoir des électrodes de plus grandes tailles (donc plus simples à réaliser) sur des systèmes bien organisés à l'échelle moléculaire comme les monocouches auto assemblées (SAMs). Nous pouvons classer les différentes réalisations de jonctions

© 2014 Tous droits réservés.

moléculaires sur SAMs en 5 catégories : les jonctions formées par C-AFM, par lithographie, par transfert d'électrode, par un contact électrique déformable et par un contact carbone.

1.1.2.1 Les jonctions réalisées par C-AFM

La révolution apportée par la microscopie à sondes locales a permis en plus des techniques basées sur le STM décrites en 1.1.1.2, de développer une technique utilisant le microscope à force atomique (AFM) pour contacter localement les SAMs. La première application aux SAMs date de 2000[49;50]. Dans cette approche, la pointe de l'AFM est métallisée ($PtIr_5$, Au ou Ag) et joue le rôle d'électrode une fois posée sur la SAM. La seconde électrode est ici formée par le substrat où est greffée la SAM. Par cette technique dite de *Conducting*-AFM (C-AFM) ou *Conducting-Probe* AFM (CP-AFM), l'aire du contact électrique est estimée à quelques dizaines de nm² (cette aire dépend toutefois de nombreux paramètres : force d'appui de la pointe, forme de la pointe et module d'Young de la SAM et de la pointe). Plusieurs modèles existent pour estimer cette aire, et également l'enfoncement de la pointe dans le matériau organique[51;52]. Cette pression sur la SAM peut également diminuer l'angle de la molécule avec la normale de la surface[53], et de ce fait, changer le mécanisme de conduction : passer d'une conduction le long de la molécule à une conduction de molécule à molécule pour les angles élevés[54].

Cette surface de contact très faible limite l'étude par C-AFM aux systèmes peu résistifs : généralement des molécules thiolées greffées sur une surface d'or. Dans le cas de chaînes alkyles le C-AFM convient pour des chaînes courtes inférieures à 12 ou 18 atomes de carbones (voir l'article de revue[42] pour plus de détails). Cette revue[42] des mesures de courant réalisées par C-AFM sur SAMs montre une dispersion importante d'un article à l'autre pour un même système (jusqu'à 3 décades). L'origine de cette dispersion est attribuée à de nombreux paramètres difficilement contrôlables comme la forme de la pointe, la qualité de la SAM, et la rugosité de la surface d'or. Pour répondre à ce problème d'interface pointe/SAM, une nanoparticule d'or peut être placée sur la SAM. La SAM est constituée d'une couche mixte de molécules d'alkyldithiol dans une matrice d'alkylthiol. La nanoparticule est donc greffée de façon covalente avec la molécule d'alkyldithiol. Le C-AFM sert ici à contacter électriquement la nanoparticule d'or[55] posée sur la SAM.

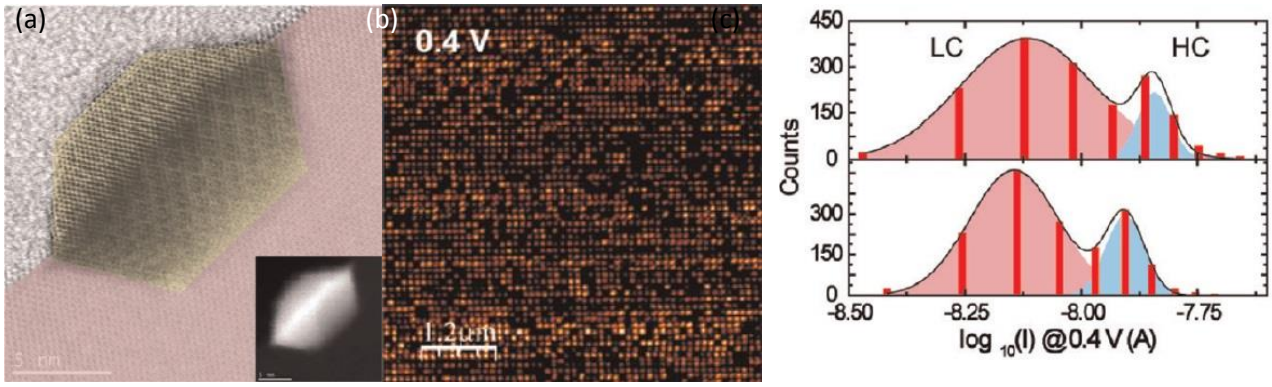


Figure 4 : (a) Image en microscopie électronique en transmission (TEM) d'un nanoplot d'or (jaune) après recuit sur substrat de silicium (rose) ; (b) C-AFM image d'un réseau de nanoplots espacés de 100nm à +0.4V avec une force de 30nN; (c) Histogrammes des courants à -0.4V et +0.4V faisant apparaitre deux distributions selon [57].

© 2014 Tous droits réservés.

Cette dispersion importante des mesures par C-AFM d'un laboratoire à l'autre, et également sur un même échantillon, nécessite de réaliser la mesure un grand nombre de fois et de tracer les histogrammes de dispersion du courant. Cette approche réalisée sur des nanoplots d'or fabriqués sur substrat de silicium[56] a été développée dans notre équipe[57]. L'avantage premier de ces nanoplots est de définir l'aire de contact. En effet, l'aire de contact est définie ici par le plot qui est plus petit que le rayon de courbure de la pointe AFM.

Les nanoplots (Figure 4a) espacés de 100nm sont fonctionnalisés par des alkylthiols de 8 à 18 atomes de carbone. Le C-AFM enregistre l'image en courant des 3600 plots à une polarisation donnée (voir l'exemple à +0.4V Figure 4b). Puis, le courant est relevé pour chaque nanoplot pour tracer l'histogramme du courant pour différentes polarisations (Figure 4c). Par cette approche, les auteurs ont démontré l'existence de plusieurs pics de conductance pour une molécule donnée, attribuables à différentes phases d'organisation de la SAM sur le nanoplot[57].

1.1.2.2 Les jonctions réalisées par lithographie

En s'appuyant sur le développement de la lithographie et des procédés de technologie silicium, des méthodes originales d'intégration de molécules dans des composants ont vu le jour. Ces méthodes détaillées ci-dessous de la plus basique à la plus sophistiquée sont respectivement : la formation d'électrode par masque mécanique, par nanopore, par électrode coplanaire et par réduction du GAP inter-électrode par électro-migration. Contrairement à l'ensemble des autres techniques décrites dans ce paragraphe 1.1, que l'on peut qualifier de « *prototype devices* » ; utiles pour démontrer des concepts mais non intégrables, ici les composants réalisés sont parfaitement intégrables et donnent lieu à une technologie hybride silicium-moléculaire.

L'utilisation d'un masque mécanique permet de définir directement et simplement des électrodes sur la surface où est déposée la SAM, sans avoir recours à la lithographie. Le métal est évaporé au travers du masque et se dépose directement sur la surface de la SAM pour former des plots. Les inconvénients sont tout d'abord la taille des électrodes qui demeure importante (pas en dessous de 20 µm²), et le risque de diffusion du métal dans la SAM lors de l'évaporation. Cette diffusion est d'autant plus importante que le métal déposé possède une température de fusion importante. Ce qui explique que l'aluminium (température de fusion de Tf=660°C) déposé sur la SAM montre un taux de court-circuit plus faible que l'or (Tf 1064°C), respectivement de 20-25%[58] contre 50%. Cette technique du masque a été utilisée, par exemple, pour démontrer le comportement isolant de chaines alkyles[58;59;60] et également l'effet redresseur de certaines molécules[61;1].

Pour diminuer cette aire de contact, l'équipe de M.A. Reed de l'université de Yale a utilisé des nanopores de 30 nm de diamètres (soit moins de 100 molécules connectées) dans des membranes en nitrure (SiN) déposées sur un substrat de silicium aminci localement (voir schéma de principe Figure 5c, ainsi que l'image au microscope électronique du nanopore Figure 5a). Cette approche leur a permis d'étudier la conductivité électrique de SAM d'alkyle[62] et de biphényl[63], de réaliser des mesures d'*Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy* (IETS) sur alkyldithiol[64], d'observer des résistances différentielles négatives sur molécule[65] et de mesurer une magnétorésistance tunnel sur C8 thiol[66].

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

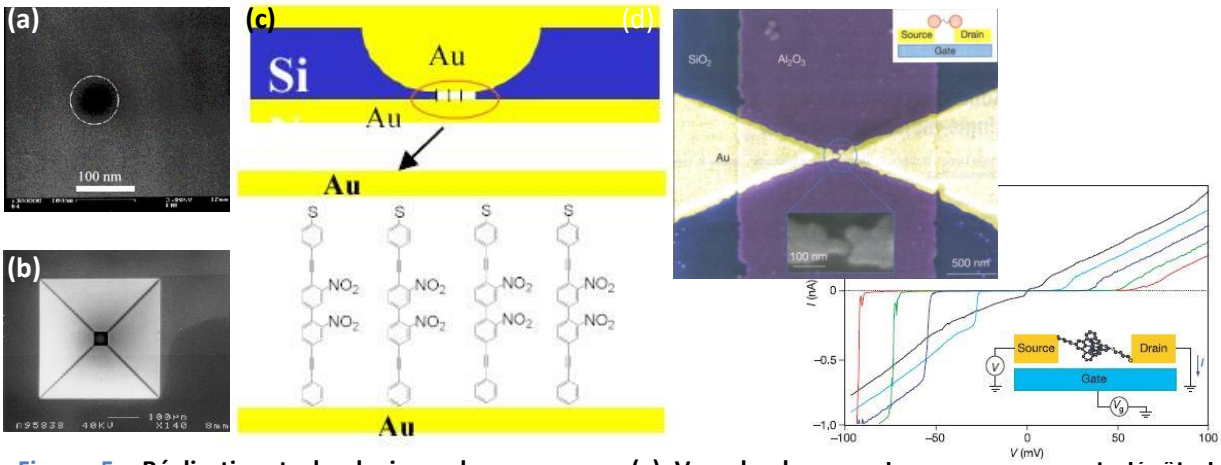


Figure 5 : Réalisation technologique de nanopore : (a) Vue de dessous du nanopore avant dépôt de l'électrode d'or ; (b) Vue de dessus du nanopore avant métallisation ; (c) Schéma de principe du nanopore avec les molécules greffées selon [62]. (d) Réalisation d'électrodes coplanaires par électromigration espacées de 1nm, image au microscope électronique en haut des électrodes, et caractéristique électrique du composant formé en bas[67].

La réalisation d'électrodes coplanaires (deux électrodes déposées sur un substrat) espacées d'un gap nanométrique et réalisées par lithographie électronique, permet de venir contacter des nano-objets relativement grands comme par exemple les nanotubes de carbone[68;69], de l'ADN[70], des molécules greffées en SAM pour former des transistors (voir chapitre 3). L'avantage des électrodes coplanaires réside dans l'utilisation du substrat comme d'une troisième électrode. Ce substrat conducteur est recouvert d'un isolant pour éviter le court-circuit avec les électrodes coplanaires, et sert de grille pour former un transistor.

Par lithographie électronique, il est difficile de descendre en dessous de 10 nm de distance inter-électrode pour ces électrodes coplanaires. Une solution pour surmonter cette limitation est d'utiliser l'électro-migration du métal entre les électrodes. En appliquant un courant élevé entre les deux électrodes d'or coplanaires, les atomes d'or migrent sous l'effet du champ électrique[71;72] et réduisent la distance entre les électrodes. Une alternative à cette approche réside dans l'ouverture du gap dans un nanofil d'or continu en appliquant un courant élevé[73]. Dans les deux cas, en suivant la valeur du courant entre les électrodes il est possible d'estimer la valeur du gap précisément. Ce procédé conduit à la formation d'un gap stable et reproductible jusqu'à 1 nm (voir images MEB à la Figure 5d), et également la possibilité de former des nano-gaps entre trois électrodes coplanaires[74]. Ces tailles de gap très faibles permettent dans certains cas la connexion d'une molécule unique. Cette technique vient donc, dans ce cas, compléter les méthodes décrites au paragraphe 1.1.1. A l'aide de ces gaps formés par électro-migration plusieurs applications ont été démontrées comme l'observation du blocage de Coulomb dans une molécule[67], la caractérisation de molécule rédox[75], d'aimant moléculaire[76] et également de transistor moléculaire[77].

1.1.2.3 Les jonctions réalisées par transfert d'électrode ou soft-lithography

En réponse à la problématique de la diffusion du métal dans la SAM organique survenant lors de l'évaporation, le dépôt d'électrodes peut être réalisé sur un support intermédiaire. Puis, ce support est mis en contact avec le substrat fonctionnalisé par la SAM, pour effectuer un transfert de l'électrode du support au substrat avec la SAM à caractériser. Cette technique dite du *transfer printing* fait partie de la *soft technology* qui permet de réaliser

© 2014 Tous droits réservés.

des motifs nanométriques en grande quantité et sur de grandes échelles[78] (pour plus de détails voir la revue de G. M. Whitesides[79]).

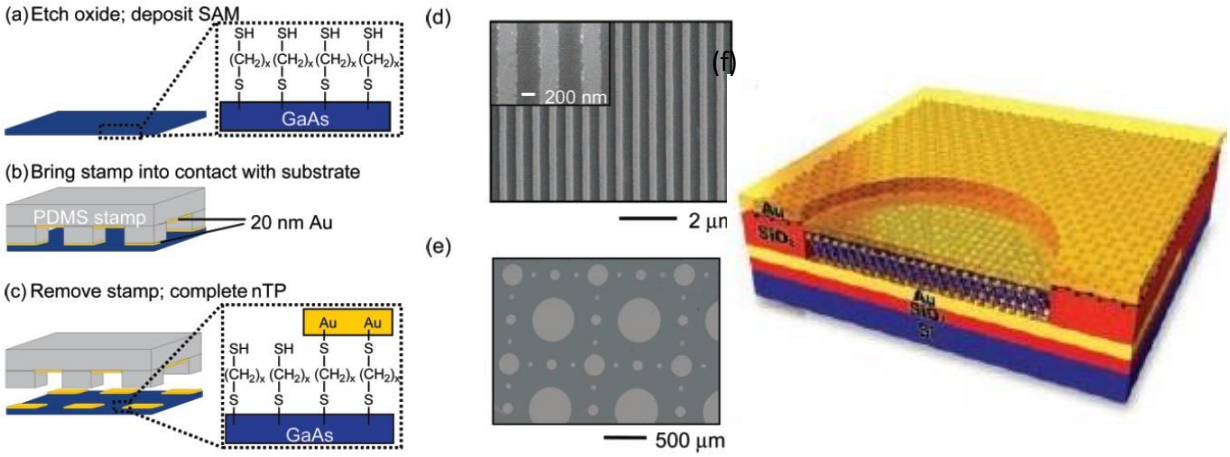


Figure 6 : Etapes de la formation d'électrodes par nTP (*nanotransfer printing*) selon [80] : (a) formation de la SAM sur le substrat de GaAs ; (b) le tampon de PDMS où sont formées les électrodes d'or est mis en contact avec la surface de la SAM ; (c) le tampon est retiré, les électrodes sont transférées du tampon à la SAM ; (d) (e) exemples de motifs nanométriques formés sur les SAMs. (f) Formation d'une jonction avec une SAM d'alkylthiol dans un micropore de 4µm de diamètre, avec pour électrode supérieure un plan monofeuillet de graphène transféré avant métallisation d'or[81].

Le *transfer printing* est généralement réalisé à l'aide d'un tampon d'élastomère en PDMS (poly(dimethylsiloxane)), sur lequel sont formées les électrodes (en or généralement) sur des motifs lithographiés (Figure 6b). Les motifs du tampon permettent de définir la surface en contact avec la SAM et donc la taille des électrodes en or transférées (Figure 6c). Pour favoriser le transfert du film de métal du tampon au substrat, la SAM est terminée par un groupement thiol (SH) (Figure 6a) qui réagit avec l'électrode d'or pour former une liaison covalente. Tandis que le tampon, avant dépôt d'or, est fonctionnalisé par des molécules fluorées. Le but ici est d'obtenir une énergie interfaciale SAM/or plus faible que l'énergie interfaciale or/tampon. Quelques exemples d'électrodes obtenues après transfert sont présentés aux Figure 6d-e. Cette technique a été utilisée uniquement pour la caractérisation électrique de chaines alkyles[80;82;83].

Récemment, une approche similaire utilisant le transfert d'un plan de graphène sur la SAM a été démontré[81]. Ici le graphène multifeuillet est tout d'abord formé par CVD sur une surface de nickel, puis un monofeuillet de graphène est transféré sur un micropore de 4µm de diamètre dans lequel est greffé une SAM (Figure 6f). Enfin, des plots d'or sont formés à la surface en utilisant un masque mécanique. Cette technique a été validée pour la caractérisation d'alkylthiol et d'alkyldithiol[81] et également d'OPE[84].

D'autres auteurs récupèrent encore les films d'or flottants dans un solvant pour les déposer sur la surface. Dans un premier temps, les électrodes d'or sont formées sur un substrat, puis séparées du substrat en les plongeant dans une solution. En sortant de cette solution le substrat avec la SAM à étudier, les électrodes peuvent être récupérées sur la SAM formant ainsi un contact doux. Ces électrodes flottant dans la solution peuvent être fonctionnalisées par une SAM (*Lift-Off Float-On* ou LOFO[85]) ou maintenues par un film en polymère (*Polymer-Assisted Lift-Off* ou PALO[86]).

© 2014 Tous droits réservés.

Dans cette catégorie citons encore deux techniques de *soft lithography*. Tout d'abord l'approche par *imprint lithgography*, où la résine de PMMA n'est pas lithographiée par faisceau d'électrons mais par un tampon lithographié. Ce tampon écrase le film de PMMA pour le modeler et transférer le motif du tampon au film. Des lignes métalliques de 40 nm de large ont été réalisées par cette technique pour contacter des rotaxanes[87] et réaliser des mémoires de 64-bit non volatiles[88].

Une dernière approche sans lithographie a été démontrée en formant des jonctions croisées à l'aide de fils d'or. Ces deux fils d'or de 10 µm de diamètre, dont un est fonctionnalisé avec la SAM à caractériser et l'autre placé perpendiculairement, sont rapprochés très près l'un de l'autre. Ce contact entre ces deux fils est ensuite contrôlé en faisant circuler un courant dans un des fils en présence d'un champ magnétique. La force de Lorentz permet de définir finement la force d'appui entre les deux fils pour mesurer la caractéristique électrique d'une SAM d'OPE[89].

1.1.2.4 Les jonctions réalisées par une électrode liquide

Face à cette problématique de diffusion du métal à l'interface électrode supérieure/SAM, une solution reposant sur l'utilisation d'une électrode liquide qui pénètre moins dans la SAM, et donc réduit les court-circuits, a été proposée. Trois matériaux ont été utilisés jusqu'à présent pour réaliser cette électrode supérieure : le mercure liquide à température ambiante, l'eutectique GaIn (point de fusion autour de 16°C) et le PEDOT/PSS (déposé en solution sur la SAM puis séché).

Figure 7 : Trois réalisations de jonctions moléculaires utilisant une électrode liquide : (a) contact d'une SAM de C16 alkylthiol greffée sur substrat d'argent par une goutte à mercure fonctionnalisée par une SAM de C16 alkylthiol selon [90]; (b) Images successives de la formation d'une pointe d'eutectique GaIn après dépôt de la goutte sur un substrat sacrificiel selon [99]; (c) Contact de la SAM dans un micropore de 40 à 80 µm de diamètre par PEDOT/PSS selon [100].

La première démonstration a été réalisée en 2001 par G. M. Whitesides de l'université de Harvard avec des gouttes de mercure formées à l'extrémité d'un capillaire de 0,5 mm de diamètre[90]. La goutte est thiolée en la plongeant dans une solution d'alkylthiols de 8 à 12 atomes de carbones, puis rincée et mise en contact avec une surface d'argent fonctionnalisée par des alkylthiols ou des oligophénylènes (Figure 7a). Ces auteurs observent que la jonction moléculaire ainsi formée est stable et reproductible lors de la caractérisation électrique[90], et que la dispersion des mesures électriques augmente fortement avec l'augmentation de la rugosité du substrat[91]. Le même groupe a également utilisé cette technique sur d'autres substrats : l'or[92;93] et le mercure[93]. La jonction formée sur l'or demeure toutefois instable avec le temps, à cause de l'affinité très forte de l'or avec le mercure. L'or et le mercure forment un amalgame et détruisent la jonction. Cette technique

© 2014 Tous droits réservés.

avec le mercure a été également très utilisée par le groupe de D. Cahen au *Weizmann Institute of Science* en Israël pour caractériser électriquement des SAMs d'alcènes greffées sur silicium[94;95], et également pour des SAMs d'organophosphonates greffées sur silicium oxydé[96]. D'autres mesures en dynamique ont également été réalisées sur ce type de système[97;98].

Pour éviter l'amalgame entre l'or et le mercure, et également l'utilisation d'un matériau toxique, le groupe de G. M. Whitesides remplace la goutte de mercure par une pointe en eutectique GaIn (eGaIn)[**99**]. Comme pour le mercure, le eGaIn est placé dans un capillaire d'environ 0,5 mm de diamètre. Puis une goutte est formée à l'extrémité du capillaire et mis en contact avec une surface sacrificielle. En remontant lentement le capillaire de la surface, une pointe très fine et conique se forme à son extrémité (Figure 7b). Selon les auteurs l'extrémité du cône possède un diamètre inférieur à 1 µm à 100 µm. Ici, le eGaIn ne se rétracte pas en goutte semi-sphérique comme le mercure mais reste figé en cône. Pour les auteurs, la dispersion du courant reste faible (moins de 1 décade de dispersion sur le courant à 0,5V)[99]. Ces auteurs constatent la présence d'une fine couche d'oxyde de Ga_2O_3 à la surface du eGaIn d'environ 0,7 nm[101], et qui ne participe pas à la conduction électronique. Différentes SAMs ont été caractérisées par ce type de contact : les alkylthiols[99], des olygophénylène thiols[101;102]. Différentes propriétés des SAMs ont été démontrées : la rectification électrique[103], des redresseurs[104] et des interférences quantiques[105].

Une alternative à ces techniques dite de laboratoire car difficilement intégrables en composant, s'appuie sur l'utilisation d'un polymère conducteur comme le PEDOT/PSS ((3,4-éthylènedioxythiophène) /poly(styrènesulfonate)) pour l'électrode supérieure. Cette approche permet de réaliser des composants tout intégrés à base de SAMs. Le composant réalisé sur or est constitué d'un micropore (40 à 80 µm de diamètre) dans une résine isolante (PMMA) dans laquelle la SAM est greffée, puis le PEDOT/PSS est déposé en surface à la tournette et séché, et enfin des électrodes d'or sont déposées au travers d'un masque mécanique (Figure 7c). Comme précédemment, le matériau ne pénètre pas dans la SAM et la haute conductivité du polymère (~30 $S.cm^{-1}$) rend sa résistance négligeable devant la SAM. La reproductibilité est excellente avec une dépendance exponentielle du courant avec la longueur de la molécule, et linéaire avec l'aire des micropores[**100**]. De plus, le composant est très stable dans le temps : la caractéristique électrique demeure inchangée après 75 jours de stockage à l'air[**100**]. Ces mêmes auteurs ont également greffés des commutateurs moléculaires à base de diaryléthène dans le micropore pour observer le changement de conductance de ces molécules avec l'éclairement[106].

1.1.2.5 Les jonctions réalisées par un contact carbone

Les remarquables propriétés électroniques des matériaux tout carbone comme le graphène et les nanotubes de carbone, dont les conductivités et les mobilités sont plus élevées que certains métaux, laisse entrevoir la possibilité d'utiliser ces matériaux comme des électrodes pour contacter les molécules. Quelques exemples récents ont effectivement démontré ce type de réalisation à l'aide de nanotube de carbone simple paroi[107] et de monofeuillet de graphène[108;109].

Dans les deux cas la méthode est la même ; le graphène ou le nanotube est déposé sur un substrat (qui peut servir éventuellement de grille) avec à sa surface un oxyde de silicium de

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

plusieurs centaines de nanomètres (l'isolant de grille). Le matériau déposé est ensuite contacté électriquement par des électrodes métalliques formées par lithographie électronique. Le gap dans le nanotube ou le graphène est réalisé par lithographie électronique à haute résolution pour ouvrir des fenêtres dans la résine photosensible. Puis après ouverture d'une fenêtre dans la résine, l'échantillon est exposé à un plasma d'oxygène pour ouvrir un gap dans le nanotube ou dans le graphène (Figure 8a et c). Ce plasma oxygène forme de plus, des groupements acides carboxyliques sur les extrémités du matériau gravé (Figure 8b). Ces groupements servent de points d'accroches pour réagir avec les groupements amines de la molécule à contacter (Figure 8d et f). La taille du gap ainsi formée (voir l'image AFM du nanotube ouvert Figure 8e) par cette approche est estimée inférieure à 10nm par les auteurs ; ce qui correspond à moins de 10 molécules connectées dans chaque gap. La jonction moléculaire formée est très robuste et résiste aux étapes technologiques, mais le taux de connexion de la molécule dans le gap est relativement faible (3-5%) dans le cas du nanotube[110]. De plus pour les nanotubes, la variation des propriétés électriques d'échantillon à échantillon est élevée, causée par la dispersion des propriétés des nanotubes (chiralité et diamètre). En utilisant le graphène avec plusieurs gaps (Figure 8c) cette limitation est surmontée.

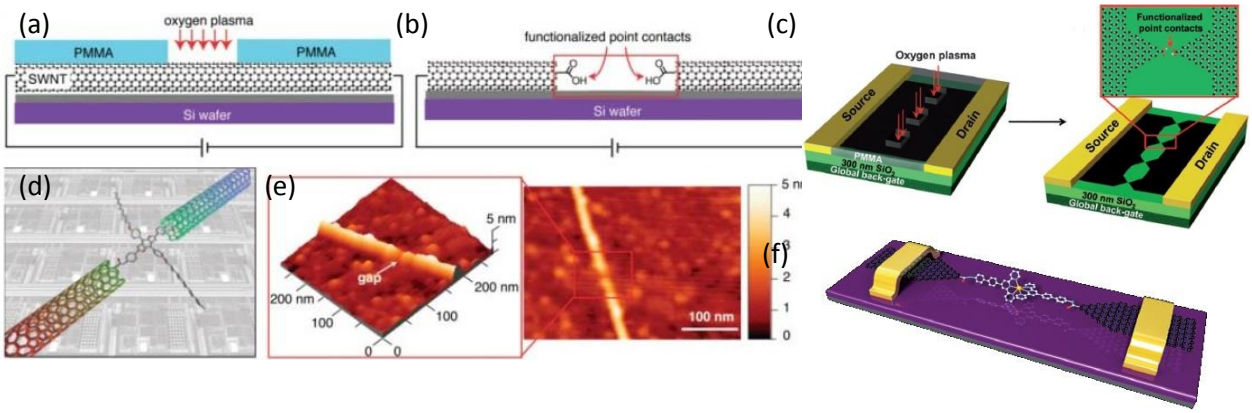


Figure 8 : Représentation schématique de l'ouverture d'un gap dans le nanotube par plasma oxygène au travers d'un film de résine de PMMA; (a) avant plasma (b) après plasma ; (c) Schémas pour l'ouverture d'un gap sur le monofeuillet de graphène avant et après plasma oxygène ; (d) Représentation artistique de la jonction moléculaire formée avec le nanotube ; (e) Images AFM du gap formée dans le nanotube ; (f) Représentation artistique des jonctions moléculaires formées avec le graphène. Schémas tirés de [107] et [108].

Ces auteurs ont démontré de nombreuses applications avec cette technique : des capteurs biologiques[111;112], de pH[107] et d'ions cobalt Co^{2+} [108], ainsi que des commutateurs optiques réversibles à base de diaryléthène[110] et d'azobenène[109].

1.2 Réalisations de jonctions

Face à cette diversité de techniques décrites plus haut pour réaliser des jonctions moléculaires, nous nous sommes focalisés sur la réalisation de jonctions intégrant des SAMs pour réaliser les mesures électriques. La réalisation technologique avec un bon contrôle des jonctions formées (SAM dense et ordonnée, absence de courant de fuite, reproductibilité) demeure la première étape, avant d'étudier les propriétés électroniques de ces systèmes dans les chapitres suivants. Pour cela nous avons réalisé trois familles de jonctions parmi celles présentées précédemment : les jonctions par lithographie (les jonctions coplanaires,

© 2014 Tous droits réservés.

les nanopores et les électrodes par masque mécanique), ensuite les électrodes réalisées par contact liquide et enfin par C-AFM.

1.2.1 Les jonctions réalisées par lithographie

1.2.1.1 Les jonctions coplanaires

Nous avons réalisé de nombreuses jonctions coplanaires pour nos études. Les principales étapes pour la fabrication de ces jonctions sont présentées à la Figure 9. La structure est fabriquée sur un substrat de silicium dégénéré (3 pouces, <100>, type n, résistivité d'environ 0.002 Ω.cm de chez Siltronix) qui peut servir de grille pour un transistor. Ce substrat est ensuite oxydé par LPCVD (820°C pendant 90 min sous flux d'O_2 2 l/min) pour former un oxyde thermique de 10nm (Figure 9a). Ensuite, nous réalisons les électrodes nanométriques par lithographie électronique haute définition sur un bicouche copolymère (45 nm MAA 6%)/PMMA (3% 495K 45 nm), puis dépôt de platine (20 nm) ou 2 nm titane avec 20 nm d'or (Figure 9b). La distance du gap inter électrode L varie entre 16nm et 1µm, et la longueur W des électrodes est ajustée pour avoir un rapport W/L de 100. Ensuite, des surépaisseurs de (2,4 x 0,6 mm) de SiO_2 déposés par PECVD sont définis par lift-off après lithographie électronique grâce à la résine PMGI SF11 de 1,3 µm (Figure 9c). Ces surépaisseurs d'oxyde servent à isoler électriquement les contacts métalliques de 150 x 150 µm nécessaires pour prendre les contacts par les pointes des micromanipulateurs. Ces contacts ainsi que les pistes de report vers les électrodes nanométriques, sont formés par lithographie électronique sur un bicouche copolymère (650 nm MAA 17,5%)/PMMA (3% 495K 45 nm), puis dépôt de Titane/Or (20/200nm) (Figure 9d).

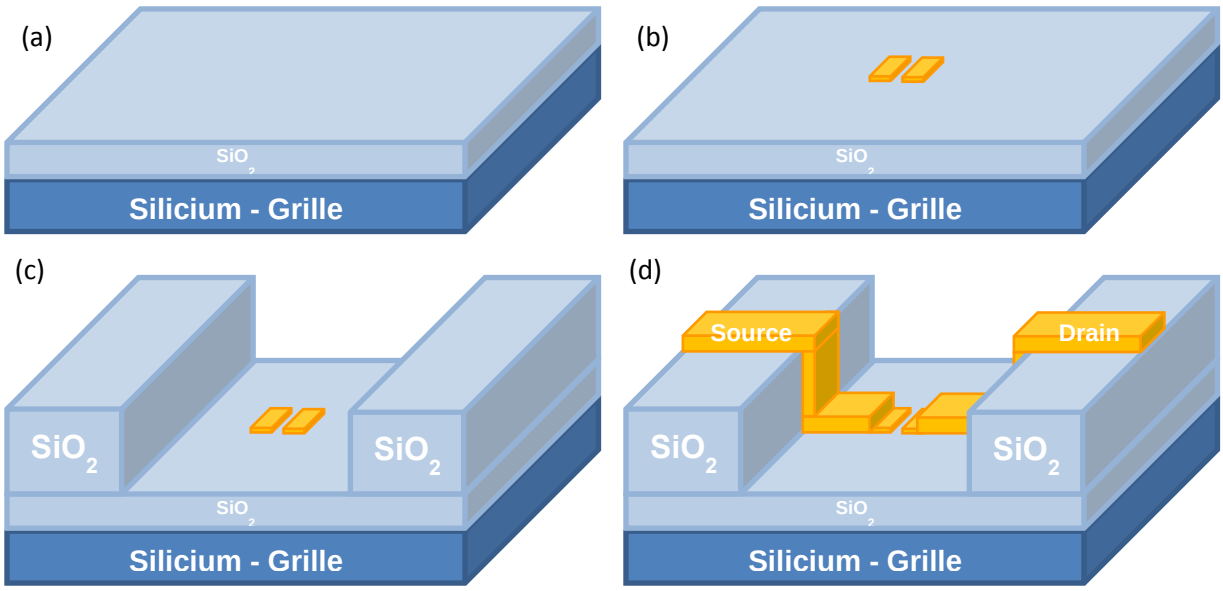


Figure 9 : Principales étapes pour la fabrication des électrodes coplanaires. Le composant est fabriqué à partir d'un substrat de silicium <100> dopé phosphore (type n) avec une résistivité de 0.001-0.003 Ω.cm (dopage de 2.2-7.4.10^{19} cm^{-3}), (a) Puis oxydé thermiquement par LPCVD pour former 10 nm de SiO_2; (b) Formation des électrodes espacées de 16nm à 1µm par lithographie électronique haute résolution ; (c) Dépôt au travers d'un masque de résine, de 200 nm de SiO_2 par PECVD ; (d) Formation des reports et des plots de contact à cheval sur les deux types d'oxyde.

Nous avons utilisé ces électrodes coplanaires pour la réalisation des SAMFETs présentés au chapitre 3 (voir l'image MEB des électrodes à la Figure 10a). De même, en collaboration avec

© 2014 Tous droits réservés.

V. Derycke du Laboratoire d'Electronique Moléculaire du CEA Saclay, nous avons connecté des nanotubes de carbone pour la réalisation d'OG-CNTFET (*Optically Gated Carbon NanoTube Field Effect Transistor*)[113] (voir Figure 10b).

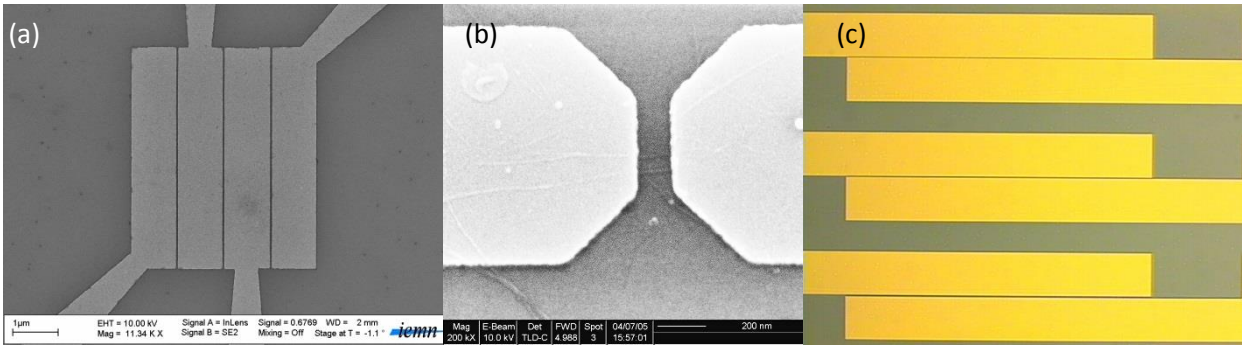


Figure 10 : Exemples de réalisations technologiques pour les électrodes coplanaires : (a) Electrodes espacées de 50 nm pour 5 µm de long ; (b) Electrodes coplanaires espacées de 100 nm pour contacter des nanotubes de carbone ; (c) Electrodes espacées de haut en bas de 1 ; 2 et 5µm avec une longueur de gap fixe de 1mm.

Un jeu d'électrode complémentaire avec des gaps inter-électrodes micrométriques compris entre 1 et 50 µm sont réalisés également sur silicium peu résistif (3 pouces, <100>, type n ou p, résistivité d'environ 0.002 Ω.cm). Le substrat de silicium est oxydé par LPCVD pour former un oxyde thermique d'épaisseur comprise entre 50 et 200 µm. Ces électrodes sont obtenues par lithographie optique à l'aide d'une résine négative l' AZ-nLOF diluée de 1µm d'épaisseur. Après ouverture dans la résine un dépôt de 3 nm de titane et de 70 nm d'or est réalisé pour former les électrodes. Les électrodes obtenues après lift-off sont présentées à la Figure 10c. Ces électrodes développées initialement en collaboration avec l'équipe de Jean-Pierre Simonato au CEA-LITEN de Grenoble sont très utilisées pour la réalisation de transistors organiques[114;115] et également de NOMFET (*Nanoparticle Organic Memory Field-Effect Transistor*)[116;117].

1.2.1.2 Les jonctions par masque mécanique

L'évaporation directe du métal au travers d'un masque mécanique pour définir des plots demeure la méthode la plus simple pour réaliser une jonction moléculaire sur une SAM (voir les exemples bibliographiques au paragraphe 1.1.2.2). Le masque provient de la société Veco réalisé par électroformage en nickel avec des ouvertures carrées de 2 mm à 100 µm de côté (voir la photographie après dépôt à la Figure 11a). La limite technologique de cette méthode impose des ouvertures supérieures à 5µm.

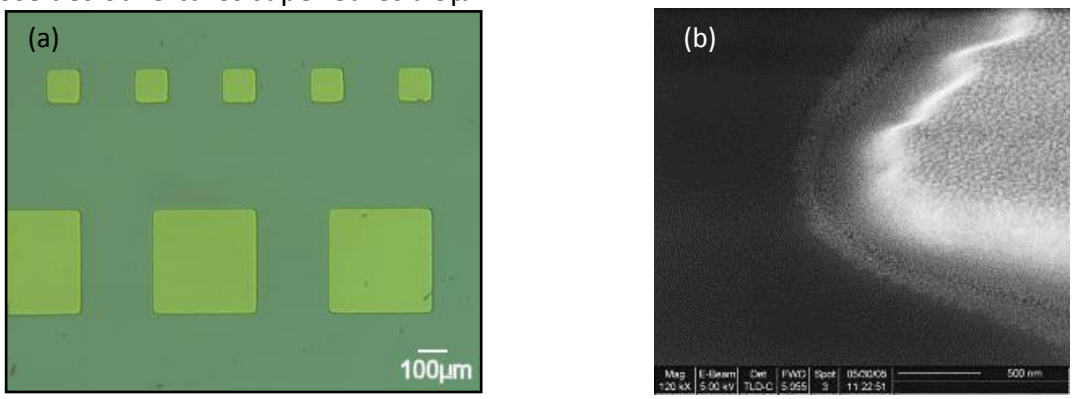


Figure 11 : (a) Image au microscope optique de la surface de l'échantillon après évaporation au travers du masque mécanique de 100 nm d'or; (b) Image au MEB du coin d'un plot d'or déposé par cette méthode.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

L'avantage de cette technique est de former des jonctions moléculaires avec des aires de contact bien définies, stables et reproductibles. Par contre, les surfaces de contact sont élevées (supérieures à $10^{-4}cm^2$) et le métal diffuse sous le masque pour former des flancs d'électrode très inclinés (Figure 11b). Ici le métal est évaporé sur la SAM directement créant un risque de diffusion du métal dans la SAM, et donc un risque de formation d'un court-circuit dans la jonction.

1.2.1.3 Les jonctions par nanopore

Les jonctions par nanopore réalisées (voir Figure 12) s'inspirent des méthodes décrites au paragraphe 1.1.2.2. Les nanopores sont réalisés par gravure RIE (*Reactive-Ion Etching* CHF_3/CF_4, 20 sccm, 50 mT, 80 W pendant 8min) d'une couche d'oxyde de silicium de 100 nm formée par LPCVD sur silicium. Les tailles des nanopores sont définies avant gravure RIE, grâce à des ouvertures par lithographie électronique dans une couche de résine de PMMA (4% 950K 200 nm). Les ouvertures carrées des nanopores possèdent des dimensions comprises entre 100 µm à 100 nm. Une coupe du nanopore obtenue après gravure dans une ouverture de 100nm de PMMA est présentée à la Figure 12b. Les flancs du nanopore sont inclinés d'environ 15° par rapport à la normale de la surface.

Après nettoyage de la résine par solvants sous ultrasons et UV-ozone, les molécules formant la SAM (des molécules de silane) sont greffées sur l'oxyde natif formé dans le fond du nanopore par l'UV-ozone. Enfin, la seconde électrode est déposée par dépôt de 100 nm d'aluminium sur toute la surface à la vitesse de 3Å/s ; puis les différentes jonctions sont isolées électriquement les unes des autres par un détourage mécanique (Figure 12c). Une épaisseur importante d'aluminium (supérieure à environ 60nm) est nécessaire pour avoir un film continu électriquement sur les flancs.

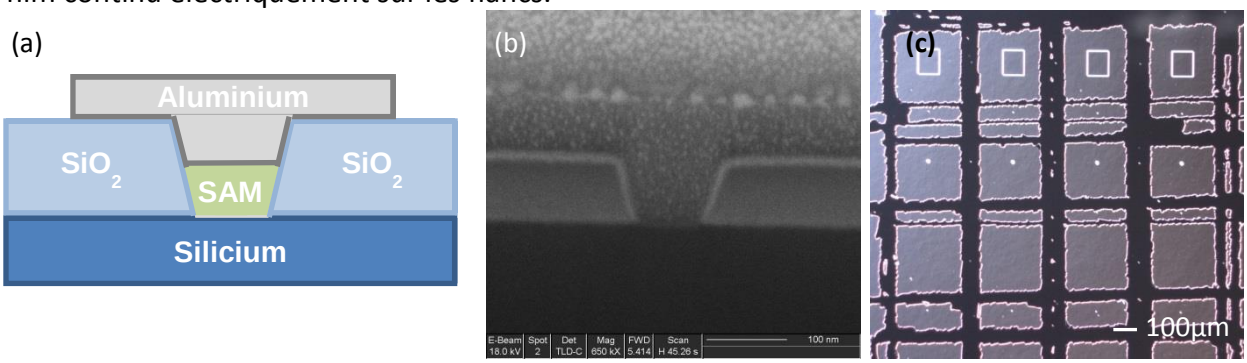


Figure 12 : (a) Représentation schématique des jonctions moléculaires par nanopore réalisées ; (b) Coupe FIB (*Focused Ion Beam*) d'un nanopore après gravure RIE de l'oxyde thermique. Le haut de l'ouverture du SiO_2 est de 130 nm et la base en contact avec le silicium de 77 nm. Les flancs sont inclinés de 15° par rapport à la normale de la surface ; (c) Vue en microscopie optique de la surface des nanopores après détourage mécanique.

Cette technique présente l'avantage de bien maîtriser la surface de contact, avec des aires de contact stables dans le temps, contrôlées et reproductibles. Ici, nous descendons à des aires de contact plus faibles que les jonctions obtenues à l'aide d'un masque mécanique. Le seul inconvénient réside dans la diffusion du métal lors du dépôt de l'électrode supérieure. D'où l'intérêt d'utiliser de l'aluminium au lieu de l'or qui diffuse moins dans la SAM et génére moins de court-circuit.

© 2014 Tous droits réservés.

1.2.2 Les jonctions réalisées par contact liquide

Nous avons développé à l'IEMN les techniques de contact liquide par mercure (99,9999% de chez Fluka) et eutectique GaIn (mélange en masse de 75,5% de gallium et de 24,5% d'indium de chez Aldrich, pureté 99,99%) décrites au paragraphe 1.1.2.4. Ces deux techniques reposent sur la circulation (par gravité pour le mercure ou poussé par une pompe péristaltique pour le eGaIn) du liquide conducteur dans un capillaire. Une goutte pendante est formée à l'extrémité du capillaire. Elle est utilisée directement pour contacter électriquement la SAM avec le mercure (Figure 13a). Pour le eGaIn, cette goutte pendante est posée sur une surface sacrificielle, puis la surface est éloignée du capillaire afin d'étirer le eGaIn et former une pointe à l'extrémité du capillaire (technique inspirée de l'équipe de G. M. Whitesides[99]). Cette pointe d'eGaIn est ensuite placée sur la SAM à caractériser électriquement (Figure 13b). Ce matériau nécessite d'être utilisé à une température comprise entre 18 et 20°C pour se déformer facilement : *i.e.* ni trop solide ni trop liquide.

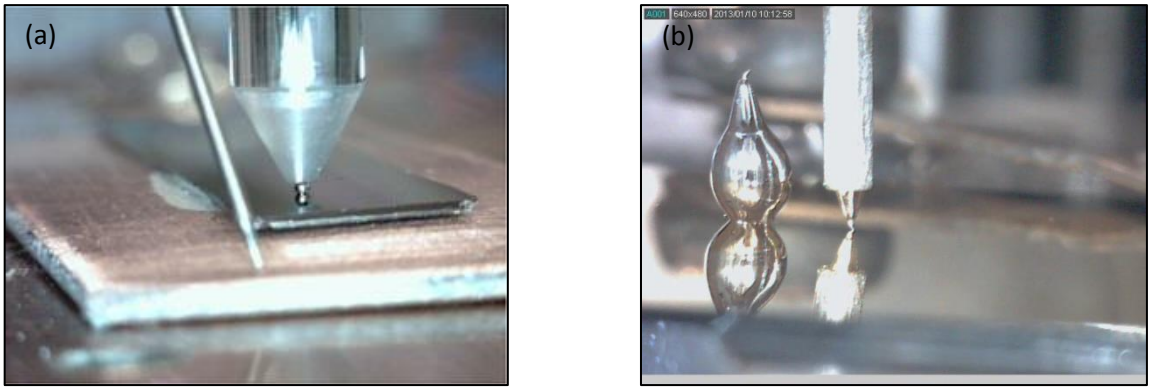


Figure 13 : (a) Photographie de la jonction formée par contact d'une goutte de mercure pendante à l'extrémité d'un capillaire de 4 mm de diamètre extérieur, sur une SAM greffée sur silicium très dopé et collé sur une plaque de cuivre par laque à argent. La tension est appliquée sur le mercure et le courant mesuré sur la plaque de cuivre contactée à l'aide d'une aiguille (visible sur la photo) montée sur un micromanipulateur; (b) Photographie de la jonction obtenue par contact à l'eGaIn à l'extrémité d'un capillaire de 1 mm de diamètre extérieur. La pointe d'eGaIn est formée en posant une goutte sur une surface (à gauche de la photo) et en relevant le capillaire jusqu'à formation d'une pointe d'eGaIn. Cette pointe est ensuite mise en contact avec la SAM greffée sur silicium. Comme pour le mercure, le substrat de silicium est collé sur une plaque de cuivre où est mesuré le courant, et la tension est appliquée sur l'eGaIn.

Ces deux techniques permettent d'avoir des aires de contact comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} cm², lors d'estimations par caméra et par mesures de capacité sur des structures MIS. Le contrôle des aires de contact est difficile à maitriser pour le eGaIn, car très dépendant de la pointe formée. En outre, les jonctions ainsi formées demeurent très sensibles aux vibrations mécaniques. L'eGaIn présente toutefois des avantages : il est bien moins toxique que le mercure, il se déforme pour épouser la rugosité de la surface et il ne forme pas d'amalgame avec l'or qui pourrait détruire la jonction moléculaire. C'est pourquoi, nous réservons le mercure à l'étude de SAMs sur silicium, tandis que l'eGaIn peut être utilisé sur tout type de substrat.

1.2.3 Les jonctions réalisées par C-AFM

Le *Conducting-AFM* (C-AFM présentée précédemment au paragraphe 1.1.2.1) est une autre technique que nous avons utilisé pour former des jonctions moléculaires. L'équipement utilisé, le Dimension 3100 de Veeco, intègre son propre amplificateur de courant dans le module C-AFM (Figure 14a). La mesure en courant est donc entièrement pilotée par le

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

logiciel Nanoscope v5 du fabricant. La tension est appliquée sur le substrat et la pointe C-AFM métallisée sert d'électrode pour mesurer le courant (Figure 14b). Nous avons utilisé deux types de pointes : soit recouverte d'une bicouche de 30 nm d'or et de 20 nm de chrome (référence CSC17/Cr-Au de chez MicroMasch), ou soit couverte d'une bicouche de 23 nm d'un alliage platine iridium et de 23 nm de chrome (CONT-PT de Nanoworld). Selon les constructeurs, le rayon de courbure est inférieur à 35 nm et 25 nm respectivement pour les pointes d'or et de platine. Ces rayons de courbure très faibles permettent d'obtenir des aires de contact nanométriques : compris entre quelques nm² à quelques centaines de nm² selon la force d'appui appliquée sur la pointe durant la mesure. C'est une des particularités de la technique par C-AFM d'obtenir des nanocontacts électriques sur la surface.

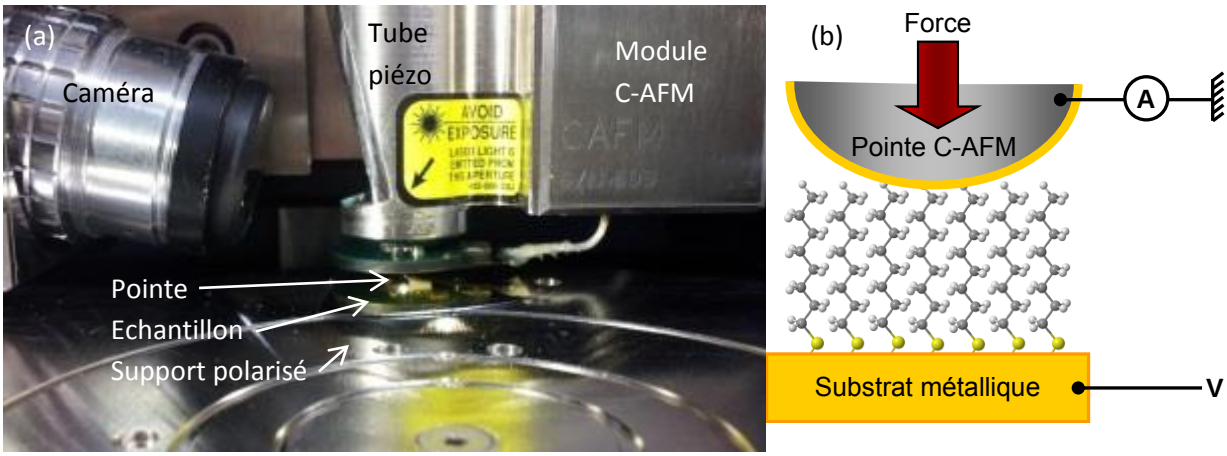
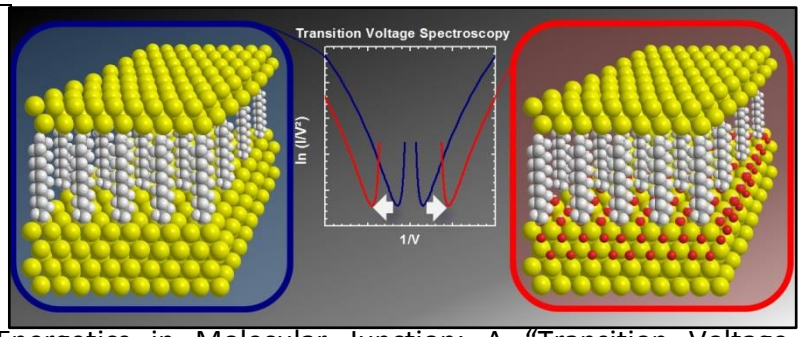


Figure 14 : (a) Photographie de l'AFM Dimension 3100 de Veeco en mode C-AFM sur un échantillon d'or avec une SAM d'alkylthiol greffée en surface ; (b) Schéma de la jonction formée par C-AFM : une SAM d'octanethiol greffée sur substrat d'or est contactée électriquement par la pointe du C-AFM couverte d'une couche métallique (or ou platine iridium -PtIr5-). La tension est appliquée sur le substrat, tandis que le courant est récupéré par la pointe du C-AFM.

En conséquence de ces nanocontacts formés par C-AFM, les mesures électriques ont pour inconvénient d'être très sensibles aux inhomogénéités locales de la surface (rugosité du substrat, défaut dans la SAM, pollution), créant ainsi une grande dispersion des conductances et du bruit dans les caractéristiques électriques. D'où la nécessité de faire un grand nombre de mesures grâce au mode « grille » automatisé par le logiciel ; la pointe se déplace sur un quadrillage de 5 par 5 points espacés de 20 nm chacun. Sur chaque point la force est contrôlée puis la caractéristique courant-tension est mesurée plusieurs fois, sans effectuer de moyenne sur plusieurs acquisitions. Autre inconvénient à prendre en compte lors de l'interprétation des mesures c'est la déformation de la SAM avec les forces d'appui élevées.

© 2014 Tous droits réservés.

2. ETUDE ENERGETIQUE ET REALISATION DE JONCTIONS MOLECULAIRES TUNNELS



Les travaux présentés dans ce chapitre ont été pour la plupart réalisés dans le cadre de la thèse de Guillaume Ricoeur, soutenue le 19 décembre 2012. Ces travaux ont donné lieu à une publication dans Journal of Physical Chemistry *intitulée :* Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A "Transition Voltage Spectroscopy" Study[118]*. Cette publication est insérée sans son supplément à la fin de ce chapitre.*

Depuis les premières mesures électriques sur les jonctions moléculaires à la fin des années 90, se pose le problème de la reproductibilité des mesures électriques sur un même système. Pour une molécule donnée, selon la méthode pour former la jonction et selon le laboratoire qui réalise la mesure, les propriétés électriques mesurées peuvent changer de plusieurs décades. Par exemple sur une même chaine alkylethiol, les conductances par molécule diffèrent parfois de 4 décades[42]. De même, sur d'autres paramètres électriques comme le facteur de décroissance tunnel β[1] la dispersion sur les molécules d'alkylthiol varie d'un facteur 2 (comprise entre 0.64 et 1.37$Å^{-1}$) selon les auteurs[119].

Depuis 2006, une nouvelle approche se répand pour les caractérisations électriques des jonctions moléculaires[120]: la méthode TVS pour *Transition Voltage Spectroscopy*. Elle repose sur la représentation de la caractéristique courant-tension mesurée sur la jonction moléculaire en un graphique de type Fowler-Nordheim (ln (I/V^2) en fonction de 1/V). De ce graphique est extrait une tension dite de transition (V_T), correspondant à la tension où l'ordonnée est minimale. La valeur de cette tension est proportionnelle selon les premières expériences, à la hauteur de barrière formée par la molécule dans la jonction moléculaire[120]. Selon les premières études utilisant cette approche, une même molécule présente un V_T identique selon la technique utilisée et selon le laboratoire[121;122].

Dans ce chapitre, pour évaluer cette technique, nous allons exploiter et étendre la TVS à de nombreuses jonctions moléculaires en faisant varier la technique de formation de la jonction (celles décrites au paragraphe 1.2), et également la liaison covalente entre le groupement alkyle et le substrat (S-Au, C-Si ou Si-O). Tout d'abord, nous présenterons la technique TVS, puis les jonctions moléculaires réalisées. Ensuite nous comparerons les résultats électriques obtenus sur ces jonctions avec des mesures d'IPES et d'UPS, en considérant dans un premier temps les jonctions sans oxyde aux interfaces et dans un second temps les jonctions avec une couche d'oxyde présente au moins à une interface dans la jonction. Nous conclurons sur notre interprétation de cette technique de TVS.

[1] β est défini comme le facteur de décroissance exponentiel de variation du courant (I) mesuré sur la molécule avec la longueur de la molécule (e); *i.e.* $I \alpha e^{-\beta e}$.

© 2014 Tous droits réservés.

2.1 La *Transition Voltage Spectroscopy*

Cette technique de la "*Transition Voltage Spectroscopy*" (ou TVS) devient de plus en plus répandue pour mesurer la hauteur de barrière d'énergie dans une jonction moléculaire[120;121;122]. Cette méthode permet d'estimer rapidement et simplement le décalage d'énergie entre l'énergie de Fermi de l'électrode et l'orbitale moléculaire (HOMO ou LUMO) impliquée dans le transport électronique dans la molécule contactée. La caractéristique courant-tension mesurée sur la jonction moléculaire est représentée sous la forme d'un graphique de type Fowler-Nordheim (ln (I/V^2) en fonction de 1/V). L'allure du graphique ainsi tracé se décompose en 3 régions bien identifiées (Figure 15) :

- La région (a) correspond aux tensions élevées devant la hauteur de barrière (ϕ) et donc à une déformation importante de la barrière tunnel formée par la jonction moléculaire (voir l'encart Figure 15a). Dans ce régime, la barrière devient triangulaire correspondant à une conduction de type tunnel Fowler-Nordheim avec $I \propto V^2 \exp(-A/V)$[120] (avec A une constante positive, I le courant mesuré et V la tension appliquée sur la jonction). Tracé dans un graphique de type Fowler-Nordheim, cette dépendance du courant avec la tension correspond à une courbe décroissante.
- Dans la région (c), la tension est faible devant la hauteur de barrière ($V<\phi$) (encart Figure 15c). La déformation de la barrière demeure donc plus faible, restant dans ce cas trapézoïdale. La conduction au travers de la jonction est de type tunnel avec $I \propto V^{120}$ (où I est le courant mesuré et V la tension appliquée sur la jonction). Tracé dans un graphique de Fowler-Nordheim, cette dépendance du courant avec la tension correspond à une courbe croissante.

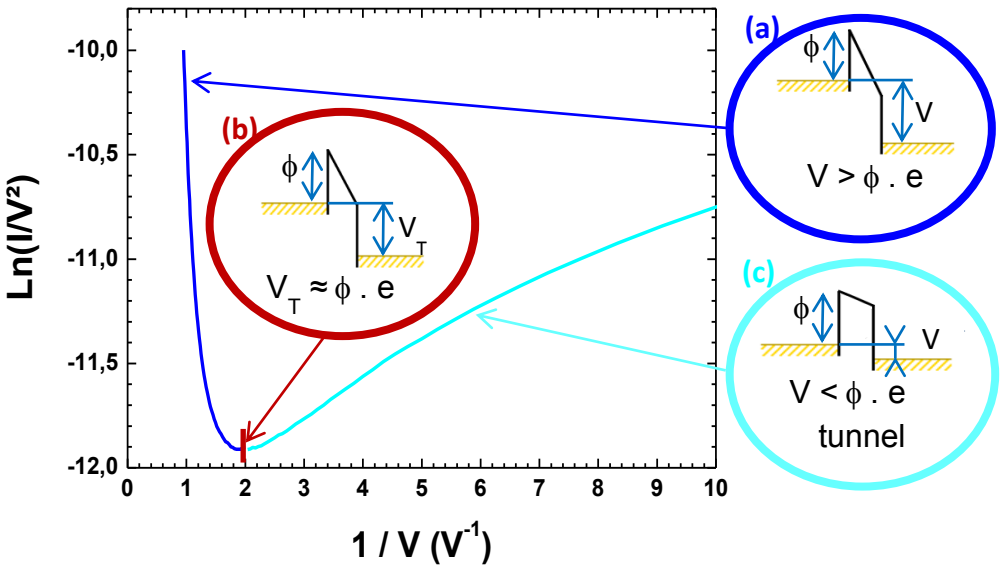


Figure 15 : Courbe de Fowler-Nordheim typique obtenue à partir de la caractéristique courant-tension mesurée sur une jonction moléculaire pour les tensions positives. Les trois encarts présentent les trois situations énergétiques du diagramme d'énergie de la jonction associées aux trois parties de la courbe correspondantes : (a) aux tensions élevées devant la hauteur de barrière (ϕ) avec une déformation importante de la barrière ; (b) la situation intermédiaire où la tension appliquée (nommée V_T) compense exactement la hauteur de barrière ; (c) aux tensions faibles devant la hauteur de barrière (ϕ) avec une déformation faible de la barrière.

© 2014 Tous droits réservés.

- Entre ces deux portions de courbe, l'une croissante l'autre décroissante, un minimum apparait dans ce graphique de Fowler-Nordheim (Figure 15). Ce minimum survient à une tension très précise appelée V_T, transition entre le régime de conduction par effet tunnel et la conduction de type Fowler-Nordheim. La situation énergétique de la jonction pour cette tension est présentée dans l'encart (b) à la Figure 15. La tension appliquée V_T compense exactement la hauteur de barrière ϕ. C'est pourquoi, cette tension de transition est reliée à la hauteur de barrière par une relation linéaire $V_T = \alpha.\phi$ avec ϕ la hauteur de barrière exprimée en eV (différence entre le niveau de l'orbitale moléculaire impliquée dans le mécanisme de transport -HOMO ou LUMO- et l'énergie de Fermi des électrodes), et α un paramètre qui dépend principalement de la symétrie du système ($0,8 < \alpha < 2$)[123].

L'intérêt de la méthode TVS repose sur la relation directe entre la tension de transition et la hauteur de barrière $\phi = \alpha.V_T$. En effet, simplement à partir de la caractéristique courant-tension, sans connaître aucun autre paramètre, une estimation de la hauteur de barrière est réalisée par cette méthode. Bien que la valeur exacte de α et l'origine physique de V_T sont encore sujets à débat[124;125;126], la méthode TVS est devenue un outil de plus en plus populaire dans l'électronique moléculaire ces dernières années.

Jusqu'à présent, V_T a été déterminée surtout sur des jonctions d'alkylthiol. *Beebe et al.*[121] ont comparé les V_T sur des jonctions obtenues par C-AFM et jonctions croisées. La valeur de la tension de transition est constante avec la longueur de la molécule (de 6 à 18 atomes de carbone) à V_T=1,22±0,05V. Dans un autre travail[127], des alkyldithiol de 8 à 12 atomes de carbones sont insérés dans des nanogaps formés par électromigration, et les V_T mesurés à 4,2K sont plus élevées V_T=1,9±0,1V. Les mesures sur les jonctions cassées par STM avec des alkyldithiols donnent des valeurs de V_T comprises entre 1 et 1,5V[128]. Sur les nanoplots d'or décrits au paragraphe 1.1.2.1 fonctionnalisés par des alkylthiols de 12 atomes de carbone le V_T est compris entre 1,2 et 1,8V[56]. De même, dans les micropores avec un contact par PEDOT/PSS (voir paragraphe 1.1.2.4) sur des SAMs d'alkylthiol de 12 et 18 atomes de carbone, la distribution statistique du V_T pour les deux molécules est centrée sur 1,2V[122].

Plusieurs approches théoriques ont tenté d'expliquer ces résultats. Les premiers *Huisman et al.*[129] s'appuient sur les équations de conduction tunnel (modèle de Straton et de Simmons[130]) pour calculer la valeur de V_T pour une longueur de molécule donnée. Par cette approche, ils ne retrouvent pas l'indépendance de V_T avec la longueur de la molécule. Ces auteurs retrouvent cette indépendance avec un modèle de transport cohérent via une orbitale moléculaire à l'aide de la méthode de Landauer[129]. L'importance de la symétrie dans la jonction est mise en avant par *Chen et al.*[123], en calculant α par DFT pour différentes molécules caractérisées expérimentalement. Ces auteurs estiment que pour une jonction symétrique (*i.e.* orbitale moléculaire au centre de la jonction) le facteur α vaut 0,86, et il augmente à 2,0 pour une jonction asymétrique (*i.e.* l'orbitale moléculaire est proche d'une des électrodes). *Bâldea*[124] propose de calculer ce facteur d'asymétrie de la jonction ainsi que la position de l'orbitale engagée dans la conduction, à partir des tensions de transition obtenues pour les tensions positives et négatives, notées respectivement V_{T+} et V_{T-}. *Araidai et al.*[126] soulignent quant à eux, l'importance de la forme de la densité d'état de l'orbitale moléculaire mise en jeu dans la conduction. Pour ces auteurs, le V_T correspond non pas au sommet du pic de la densité d'état associée à l'orbitale contribuant à la conduction, mais

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

seulement à la queue de ce pic. *Markussen et al.*[131] proposent de remplacer l'ordonnée du graphique de Fowler-Nordheim par $\ln(I/V^a)$ avec a variant entre 1 et 2. Cette approche permet de faire apparaitre le V_T à des tensions plus faibles pour éviter de faire claquer la structure sous des tensions importantes. *Mirjani et al.*[132] conseillent une grande prudence vis-à-vis de l'interprétation de la méthode TVS, car la tension de transition est sensible à de nombreux paramètres comme l'asymétrie de la jonction, le couplage avec les électrodes, la longueur des molécules, ainsi que le profil de potentiel dans la jonction. Plus récemment, *Bâldea*[125] suggère que le rôle des défauts d'interface n'est pas négligeable sur la TVS. Enfin dernièrement, *Vilan et al.*[133] recommandent de distinguer le cas du tunnel résonnant où la tension de transition est proportionnelle à la hauteur de barrière, du cas non résonnant où la tension de transition est proportionnelle au rapport de la hauteur de barrière sur sa largeur.

2.2 Systèmes étudiés par TVS

Jusqu'à présent, comme décrit précédemment, les études de jonctions moléculaires par TVS sont essentiellement réalisées avec des molécules d'alkylthiol ou d'alkyldithiol greffées sur une électrode d'or. Dans ce travail, nous avons étendu cette approche par TVS sur d'autres systèmes toujours constitués de chaînes alkyles. De plus, dans cette étude, nous estimons systématiquement la tension de transition pour les tensions positives (V_{T+}) mais également pour les tensions négatives (V_{T-}), contrairement à la plupart des études citées plus haut. Cette approche permet de remonter au facteur d'asymétrie de la jonction[124]. Ces molécules alkyles étudiées demeurent intéressantes pour plusieurs raisons : (i) le gap HOMO-LUMO reste constant avec le nombre de méthylènes constituant la chaine alkyle[134;135]; (ii) la conduction au sein de la molécule est de type tunnel non résonnant[134]. Pour ce faire, nous avons utilisé 3 familles de SAMs différentes :

- les alkyltrichlorosilanes (CH_3-$(CH_2)_{n-1}$-$SiCl_3$ avec n=8 ; 12) greffées sur substrat de silicium très dopés avec son oxyde natif (d'environ 1,5nm d'épaisseur), et caractérisées par la technique des micropores, du contact par goutte de mercure, eutectique GaIn et par évaporation au travers un masque mécanique.
- les alkylthiols (CH_3-$(CH_2)_{n-1}$-SH avec n= 4 ; 6 ; 8 ; 12 ; 14 ; 18) greffées sur des surfaces d'or, et caractérisées par contact par eutectique GaIn et par C-AFM.
- les alcènes ($CH=CH_2$-$(CH_2)_{n-3}$-CH_3 avec n=6 ; 8 ; 10) greffées sur substrats de silicium dopés et désoxydés, et caractérisées par C-AFM, eGaIn, masque mécanique et par goutte à mercure.

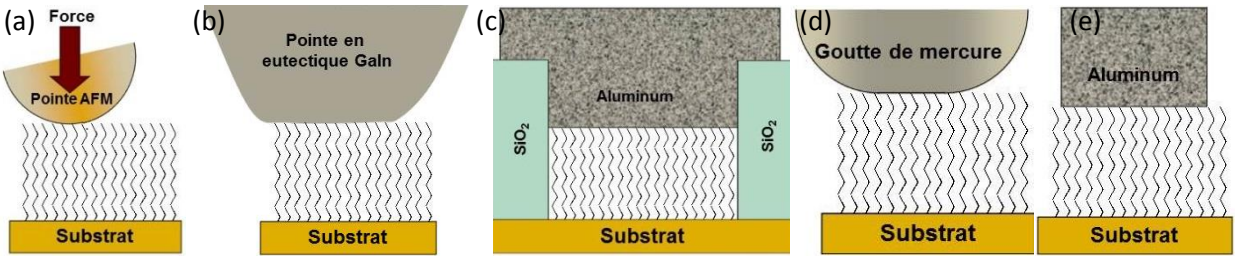


Figure 16 : Présentation schématique des différentes techniques utilisées pour caractériser électriquement les SAMs et former la jonction moléculaire : (a) par *Conducting*-AFM ; (b) Contact par eGaIn ; (c) Contact par goutte à mercure ; (d) Par plots d'aluminium formés par masque mécanique ; (e) Par micropore.

© 2014 Tous droits réservés.

Ces SAMs greffées sur un substrat sont caractérisées électriquement par 5 techniques différentes. L'ensemble de ces techniques utilisées pour appliquer la méthode TVS est présenté à la Figure 16 :

- le C-AFM (voir description au paragraphe 1.2.3) est la seule technique avec une aire de contact électrique nanométrique (inférieure à 100 nm²). Cependant les jonctions trop résistives ne peuvent pas être mesurées par cette technique (SAMs épaisses : supérieures à environ 18Å ou des substrats de silicium avec un oxyde natif). Donc seul les alcénes et les alkylthiols sont caractérisés par cette méthode. De plus, cette technique manque de reproductibilité d'où la nécessité de faire un grand nombre de mesures pour obtenir des histogrammes de conductances pour une jonction donnée.
- Le contact par eGaIn tel que décrit au paragraphe 1.2.2 utilisable sur les 3 familles de SAMs décrites plus haut.
- Le contact par goutte de mercure décrit au paragraphe 1.2.2, uniquement utilisable sur les échantillons sans or afin d'éviter l'amalgame du mercure avec l'or, donc uniquement les SAMs d'alkyltrichlorosilane et d'alkylthiol.
- Le contact par plot d'aluminium formé au travers d'un masque mécanique (paragraphe 1.2.1.2) utilisé sur SAMs d'alcéne et d'alkyltrichlorosilane.
- La technique par micropore (paragraphe 1.2.1.3) technique développée uniquement sur les SAMs d'alkyltrichlorosilane.

L'ensemble de ces combinaisons entre la technique de prise de contact et la molécule conduit à 35 jonctions moléculaires étudiées. Pour chacune de ces jonctions, plusieurs mesures électriques sont réalisées entre 5 et 30 avec toujours la tension appliquée sur l'électrode supérieure et le courant mesuré sur le substrat. Pour nommer chacune de ces jonctions formées nous adoptons le formalisme de Whitesides[99] :

- La forme générale est du type « électrode inférieure » ; « SAM » ; « électrode supérieure » ; avec pour « électrode inférieure » soit « Si » pour le substrat de silicium, « Au_{sub} » pour le substrat d'or ; pour SAM la formule brute de la molécule constituant la SAM et pour « électrode supérieure » soit « Au_{tip} », « eGaIn », « Al », « Ag » et « Al » pour respectivement les différents contacts décrit à la Figure 16.
- Un lien chimisorbé entre deux couches est représenté par « - ».
- Un contact non covalent faible (liaison Van der Walls, contact mécanique) entre deux couches est représenté par « // ».
- Une interface entre deux matériaux de forte affinité (un matériau et son oxyde par exemple) est représenté par « / ».

Les résultats électriques sur l'ensemble de ces jonctions seront présentés en les séparant en deux catégories : tout d'abord les jonctions moléculaires ne contenant pas d'interface oxydée, et ensuite les jonctions présentant au moins une interface oxydée. Pour classer les jonctions étudiées en deux catégories, nous nous basons sur plusieurs remarques :

- Les molécules de silanes sont greffées sur silicium oxydée, donc ces jonctions font partie forcément des jonctions contenant au moins une interface oxydée.
- Les électrodes d'aluminium déposées sur une SAM contiennent une couche d'alumine à l'interface entre la SAM et l'aluminium, observée par exemple par spectroscopie infrarouge[136].
- Le mercure possède à sa surface une fine couche d'oxyde HgO mesurée par ellipsométrie d'environ 1,6 nm[137].

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

- De même pour la goutte d'eutectique de GaIn qui possède à sa surface une fine couche d'oxyde de Ga_2O_3 d'environ 0,7 nm[104].

En conséquence, nous identifions le premier groupe des jonctions sans interface oxydée qui correspond à des jonctions de SAMs d'alkylthiol greffées sur or et d'alcène greffées sur silicium hydrogéné, toutes deux mesurées par C AFM avec une pointe en or: soit les jonctions Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip} (avec n = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18), et Si-C_nH_{2n+1}//Au_{tip} (avec n= 6, 8, 10). Le deuxième groupe des jonctions avec au moins une interface oxydée est constitué de deux sous-groupes :

- les jonctions avec l'interface entre la SAM et l'électrode supérieure oxydée, en fait les SAMs contactées électriquement avec une goutte d'eGain, une goutte de Hg ou par évaporation d'aluminium : soit 4 différents types de jonctions suivantes: Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3/eGaIn, Si-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3/eGaIn, Si-C_nH_{2n+1}//HgO/Hg et Si-C_nH_{2n+1}/Al_2O_3/Al
- les jonctions avec les deux interfaces oxydées (en fait les SAMs d'alkyltrichlorosilane greffées sur substrats de silicium oxydé), soit les trois types de jonctions suivantes: Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3/eGaIn, Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//HgO/Hg et Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//Al_2O_3/Al

Les résultats électriques de ces deux catégories de jonctions (sans et avec oxyde) sont présentés respectivement dans les deux paragraphes suivants.

2.3 Résultats électriques sur les jonctions sans oxyde aux interfaces

Pour le premier groupe de jonctions ; les jonctions sans oxyde aux interfaces (jonctions à base de SAM d'alcène et d'alkylthiol caractérisée par C-AFM), nous avons réalisé un grand nombre de caractéristiques courant-tension (entre 5 et 40 mesures par jonction).

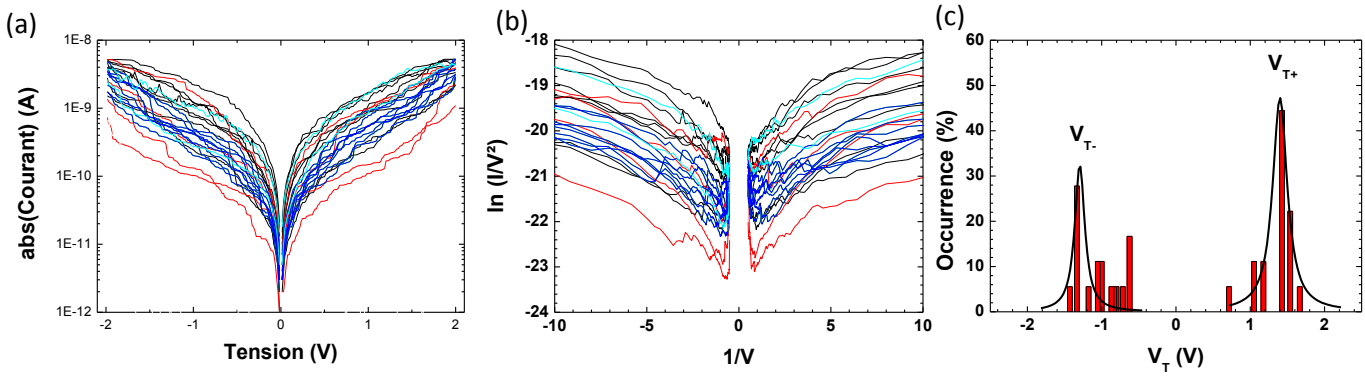


Figure 17 : Exemple du traitement réalisé sur les mesures de la jonction Au_{sub}-S-C_4H_9//Au_{tip} ; (a) ensemble des 22 courbes IV mesurées sur cette jonction par C-AFM, (b) courbes de Fowler-Nordheim obtenues à partir des courbes IV et (c) histogrammes des V_T obtenus à partir des courbes de Fowler-Nordheim. A partir de ces histogrammes, nous déterminons V_{T+}, V_{T-} et les valeurs d'écart-type présentés par la suite.

Un exemple du protocole pour traiter les mesures réalisées sur ces jonctions est présenté à la Figure 17. Tout d'abord un grand nombre de caractéristiques courant-tension sont accumulées sur chaque jonction. Par exemple sur la Figure 17a sont présentées les 22 caractéristiques électriques mesurées sur la jonction Au_{sub}-S-C_4H_9//Au_{tip}. A partir de ces courbes, nous déduisons les courbes de Fowler-Nordheim correspondantes (Figure 17b). Sur chacune de ces courbes le minimum est relevé pour les tensions positives et négatives ; ce qui permet de remonter à l'histogramme de dispersion pour les valeurs de V_T, présenté pour

© 2014 Tous droits réservés.

notre exemple à la Figure 17c. Sur cette figure, les deux ajustements par des gaussiennes pour les valeurs de V_{T-} et V_{T+} donnent pour chaque tension de transition sa valeur moyenne (la valeur centrale du pic) et son incertitude (la demi largeur à mi-hauteur du pic).

Cette méthode a été appliquée pour toutes les jonctions moléculaires dans le but d'obtenir pour chacune, les valeurs des tensions de transition ainsi que leurs incertitudes. L'ensemble des valeurs obtenues sur ces jonctions sans oxyde est présenté à la Figure 18. Nous constatons, comme l'avait déjà observé *Beebe et al.*[121] sur les molécules d'alkylthiol, l'indépendance de la valeur de V_{T+} avec la longueur de la molécule : en moyenne $V_{T+,moy}$=1,32±0,08V. Cette valeur est très proche de celle mesurée par *Beebe et al.*[121] comprise entre 1,28±0,12 et 1,20±0,08. Cette indépendance se retrouve dans notre cas, également sur la tension de transition négative avec une valeur moyenne $V_{T-,moy}$=-1,26±0,07V. Pour l'analyse des jonctions avec les SAMs d'alcène, nous observons aussi une indépendance de V_{T-} avec la longueur de la molécule : $V_{T-,moy}$=-0,96±0,15V. Pour ces SAMs, nous n'observons pas de tension de transition pour les tensions positives causées par des courbes courant-tension très bruitées.

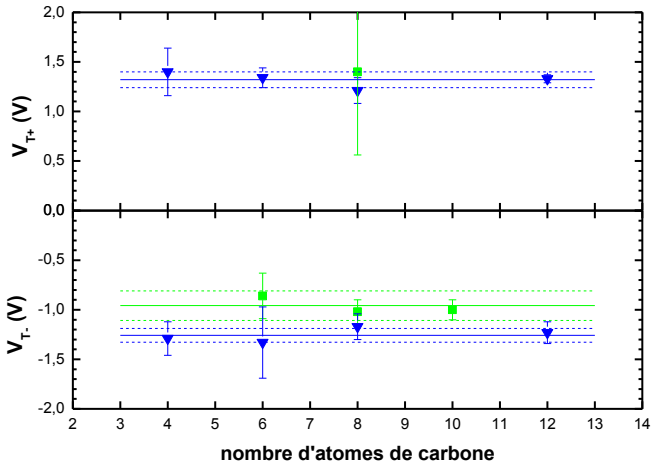


Figure 18 : Ensemble des tensions minimales V_{T+} et V_{T-} respectivement pour les tensions positives et négatives déterminées sur les jonctions sans oxyde : ■ pour les SAMs d'alcène et ▼ pour les SAMs d'alkylthiol. La valeur moyenne pour les différentes longueurs de molécule ainsi que l'incertitude sont représentées respectivement par une ligne pleine et par une ligne en pointillée pour chaque molécule (— pour les alcènes et — pour les alkylthiols).

De plus, lors de nos mesures, nous avons systématiquement mesuré les tensions de transition pour les deux polarisations. Ces tensions permettent à l'aide des relations de *Bâldea*[124] d'estimer le niveau d'énergie ε_0 correspondant à la différence d'énergie entre l'énergie de Fermi de l'électrode et l'orbitale moléculaire impliquée dans la conduction, et γ le paramètre de symétrie ou d'asymétrie de la jonction avec $-0.5 \leq \gamma \leq +0.5$ (γ=0 pour une jonction symétrique *i.e.* le couplage de l'orbitale est symétrique avec les deux électrodes ; et γ=±0.5 pour une jonction asymétrique).
Ces deux paramètres se déduisent directement à partir des tensions de transition :

$$\gamma = \frac{\mathrm{sign}(\varepsilon_0)}{2} \frac{V_{T+}+V_{T-}}{\sqrt{V_{T+}^2+10|V_{T+}V_{T-}|/3+V_{T-}^2}} \qquad \textbf{Équation 1}$$

$$|\varepsilon_0| = 2\frac{|V_{T+}V_{T-}|}{\sqrt{V_{T+}^2+10|V_{T+}V_{T-}|/3+V_{T-}^2}} \qquad \textbf{Équation 2}$$

© 2014 Tous droits réservés.

avec $|\varepsilon_0|$ en eV.

Nous avons appliqué ces deux formules sur l'ensemble des valeurs de la Figure 18. Les résultats obtenus pour le niveau d'énergie ε_0 et le paramètre γ sont présentés pour chaque jonction au Tableau 1.

Jonction	Contact	n	V_{T+} (V)	V_{T-} (V)	$\lvert\varepsilon_0\rvert$ (eV)	γ
Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}	C-AFM	4	1,40±0,24	-1,29±0,17	1,16±0,25	-0,018
		6	1,34±0,10	-1,33±0,36	1,16±0,33	-0,002
		8	1,21±0,13	-1,17±0,13	1,03±0,16	-0,007
		12	1,33±0,04	-1,23±0,11	1,11±0,10	-0,017
		Moy.	*1,32±0,08*	*-1,26±0,07*	*1,12±0,10*	*-0,010*
Si-C_nH_{2n+1}	C-AFM	6	--	-0,86±0,23	--	--
		8	1,4±0,84	-1,02±0,12	1,03±0,63	-0,068
		10	--	-1,00±0,10	--	--
		Moy.	*NS*	*-0,96±0,15*	--	--

Tableau 1 : Résumé des valeurs moyennes ainsi que l'incertitude des tensions de transition positive et négatives (respectivement V_{T+} et V_{T-}) mesurées sur les différentes jonctions sans oxyde aux interfaces. La valeur moyenne pour les deux familles de jonction sont données (ligne Moy.). Le niveau d'énergie ainsi que le facteur d'asymétrie obtenu avec les tensions de transition à l'aide des formules de Bâldea, sont également présentés.

A partir de ce tableau, nous constatons que le paramètre γ demeure proche de zéro quel que soit la jonction mesurée. En effet, les valeurs de V_{T+} et V_{T-} sont très proches en valeur absolue, ce qui témoigne d'une jonction symétrique. Cette symétrie importante dans les jonctions caractérisées montre que le couplage de l'orbitale moléculaire est la même avec chacune des deux électrodes. La valeur du niveau d'énergie ε_0 obtenue par cette approche sera discutée dans le paragraphe 2.5.

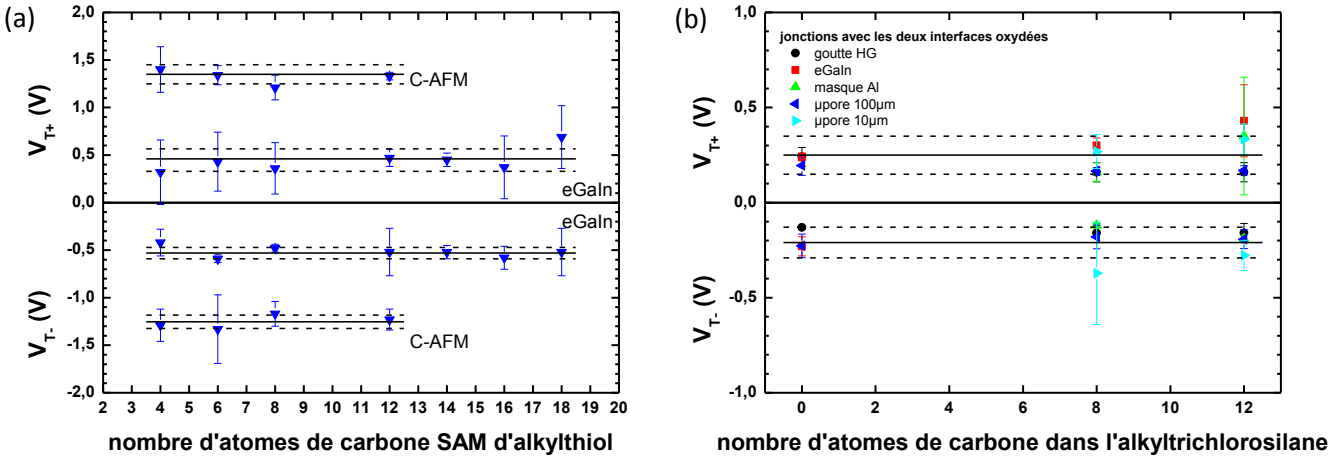
2.4 Résultats électriques sur les jonctions avec au moins une interface oxydée

La même étude avec la même méthode a été réalisée sur les jonctions possédant au moins une interface oxydée (Figures 19). A la Figures 19a, les tensions de transitions mesurées par eGaIn sur les SAMs d'alkylthiols montrent (comme mesurée par C-AFM plus haut), une indépendance de la valeur avec la longueur de la molécule, avec en moyenne : $V_{T+,moy}$=0,44±0,12V et $V_{T-,moy}$=-0,52±0,06V. Compte tenu des incertitudes, en valeur absolue, les deux valeurs moyennes sont identiques ; ce qui démontre selon les formules de *Bâldea* (Equation 1) que la jonction est symétrique (voir les valeurs présentées pour chaque jonction au Tableau 2). De plus, la comparaison des tensions de transition obtenues sur les jonctions d'alkyklthiol sans oxyde (C-AFM) avec les jonctions d'alkylthiol avec une interface oxydée (eGaIn) montre une décroissance de la tension de transition de 0,8-0,9V pour les mesures par eGaIn. Cette décroissance peut s'expliquer par deux facteurs : (i) la réduction du travail de sortie de 1eV de l'électrode en passant de l'or au eGaIn[138], (ii) la présence de niveaux d'énergie dans le gap HOMO-LUMO associés à l'oxyde de Ga_2O_3 et sondé par TVS (voir la discussion au paragraphe 2.5).

Dans le cas des jonctions à base d'alcènes greffés sur silicium sans oxyde (Tableau 2), nous retrouvons globalement le même comportement que pour les jonctions à base de SAMs d'alkylthiol (*i.e.* réduction du V_{T-} lorsqu'une interface est oxydée : $V_{T-,moy}$=-0,96±0,15V pour une jonction sans oxyde et $V_{T-,moy}$=-0,37±0,18V pour une jonction avec oxyde).

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr



Figures 19 : Ensemble des tensions minimales V_{T+} et V_{T-} déterminées : (a) sur les SAMs d'alkylthiol par C-AFM (jonction sans oxyde) et par eGaIn (avec une interface oxydée) ; (b) sur les jonctions de SAMs d'alkyltrichlorosilane avec les deux interfaces oxydées.

Avec une interface oxydée (électrode supérieure par Hg, eGaIn ou Al), les tensions de transition demeurent toujours : (i) indépendantes avec la longueur de la molécule greffée, (ii) symétriques en valeur absolue, (iii) et plus faibles que lors de la mesure par C-AFM d'environ 0,6 V avec $V_{T+,moy}$=0,27±0,14V et $V_{T-,moy}$=-0,37±0,18V (Tableau 2). Le fait que les tensions de transition soient indépendantes de la méthode de mesure quel que soit l'électrode supérieure utilisée renforce l'hypothèse formulée plus haut que la méthode TVS mesure plutôt des niveaux d'énergie de l'oxyde situé dans le gap HOMO-LUMO.

Jonction	Contact	n	V_{T+} (V)	V_{T-} (V)	$\|\varepsilon_0\|$ (eV)	γ
Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}	eGaIn	4	0,32±0,34	-0,42±0,14	0,32±0,36	0,059
		6	0,43±0,31	-0,59±0,04	0,43±0,31	0,068
		8	0,36±0,27	-0,48±0,04	0,36±0,27	0,062
		12	0,47±0,09	-0,52±0,25	0,43±0,22	0,022
		14	0,45±0,07	-0,52±0,07	0,42±0,09	0,031
		16	0,37±0,33	-0,58±0,12	0,39±0,36	0,096
		18	0,69±0,33	-0,52±0,25	0,51±0,35	-0,061
		Moy.	*0,44±0,12*	*-0,52±0,06*	*0,41±0,12*	*0,036*
Si-C_nH_{2n+1}	Hg drop	10	0,17±0,12	-0,43±0,05	0,22±0,16	0,192
		14	0,19±0,06	-0,19±0,06	0,16±0,07	0,000
		18	0,20±0,05	-0,25±0,07	0,19±0,07	0,048
	eGaIn	6	0,14±0,01	-0,18±0,05	0,14±0,04	0,054
		8	0,23±0,11	-0,39±0,05	0,25±0,12	0,113
		10	0,23±0,05	-0,14±0,04	0,15±0,05	-0,106
		14	0,57±0,29	-0,64±0,26	0,52±0,34	0,025
		18	0,50±0,48	-0,41±0,26	0,39±0,45	-0,043
	Al pad	10	0,19±0,01	-0,57±0,07	0,25±0,03	0,224
		14	0,25±0,04	-0,62±0,04	0,31±0,05	0,188
		18	0,27±0,22	-0,29±0,19	0,24±0,25	0,015
		Moy.	*0,27±0,14*	*-0,37±0,18*	*0,27±0,20*	*0,068*
Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}	Hg drop	8	0,16±0,05	-0,16±0,05	0,14±0,06	0,000
		12	0,16±0,05	-0,16±0,05	0,14±0,06	0,000

© 2014 Tous droits réservés.

Al pads	8	0,16±0,050,	-0,12±0,01-	0,12±0,040,	-0,062
	12	0,35±0,310,	-0,19±0,02-	0,22±0,200,	-0,130
µpore 10µm	8	0,27±0,09	-0,37±0,27	0,27±0,22	0,068
	12	0,33±0,08	-0,28±0,08	0,26±0,10	-0,036
µpore 100µm	8	0,17±0,02	-0,18±0,06	0,15±0,05	0,012
	12	0,17±0,02	-0,19±0,05	0,16±0,04	0,024
eGaIn	8	0,30±0,04	-0,18±0,06	0,20±0,05	-0,11
	12	0,43±0,19	-0,19±0,05	0,23±0,04	-0,17
	Moy.	*0,25±0,10*	*-0,21±0,08*	*0,20±0,11*	*-0,038*

Tableau 2 : Résumé des valeurs moyennes et des incertitudes pour les tensions de transition positives et négatives (respectivement V_{T+} et V_{T-}) mesurées sur les différentes jonctions avec oxyde. La valeur moyenne pour chaque jonction est donnée (ligne Moy.). Le niveau d'énergie ainsi que le facteur d'asymétrie obtenu avec les tensions de transition à l'aide des formules de *Bâldea* sont également présentés.

Pour les jonctions de SAMs d'alkyltrichlorosilane sur silicium oxydé et mesurées par des électrodes oxydées (donc les deux interfaces sont oxydées pour ces jonctions), les tensions de transition mesurées sont faibles : $V_{T+,moy}$=0,25±0,10V et $V_{T-,moy}$=-0,21±0,08V (selon le Tableau 2). Comme pour les jonctions précédentes, les valeurs moyennes pour les deux polarisations sont identiques en valeur absolue, ce qui témoigne d'une jonction moléculaire symétrique. Ces valeurs très faibles de tensions, sont à comparer avec les positions des niveaux HOMO et LUMO (données par rapport à l'énergie de Fermi des électrodes) mesurées par photoconductivité entre 4 et 4,5eV[134;139]. Cette différence importante entre la tension de transition et la hauteur de barrière mesurée, montre la limitation de la méthode TVS pour ces jonctions contenant une interface oxydée.

2.5 Interprétations

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons vu qu'expérimentalement pour les jonctions sans oxyde la tension de transition est comprise entre 0,9 et 1,4V, et sa valeur chute dès qu'au moins une interface est oxydée à des valeurs comprises entre 0,1 et 0,6V. Pour interpréter ces résultats, nous nous appuyons sur *Araidai et al.*[126] qui suggèrent, sur la base d'une étude à l'aide de fonctions de Green hors équilibres, que la tension de transition correspond à la situation où la queue de la densité d'états (DOS) des orbitales moléculaires (HOMO ou LUMO) entre dans la fenêtre d'énergie définie par la tension appliquée sur la jonction (situation représentée à la Figure 20a). Nous supposons également que les propriétés de transport électronique dans ces jonctions moléculaires constituées de chaines alkyles, sont contrôlées par la LUMO comme il a été récemment démontré pour les jonctions d'alkylthiol sur Au[140] et d'alcène sur silicium hydrogéné[141].

Sur les mesures par spectroscopie de photoémission inverse (IPES) sur l'interface C18/Au[140], les auteurs montrent que le bord de la LUMO est à 3,35 eV au-dessus de l'énergie de Fermi de l'or. Cette valeur est éloignée de la tension de transition d'environ 1,2 à 1,3 V mesurée sur les jonctions Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}. Toutefois par ces mesures, une queue du pic de la DOS associée à la LUMO est clairement observée à moindre énergie. Sur le Tableau 1 sont présentés les valeurs du niveau d'énergie ε_0 de l'orbitale moléculaire impliquée dans le transport électrique (ici la valeur de la LUMO par rapport à l'énergie de Fermi des électrodes), calculées directement à partir des mesures de V_{T+} et V_{T-}.et en utilisant l'équation 2 du modèle analytique de *Bâldea*[124]. Pour les jonctions Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}, nous

© 2014 Tous droits réservés.

obtenons une valeur moyenne de ε_0=1,12±0,10eV. Cette valeur s'accorde parfaitement avec le début de la queue du pic de la LUMO mesurée par IPES (voir figure 4 de la référence [140]).

Pour les jonctions sans oxyde à base de SAMs d'alcène Si-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}, le Tableau 1 donne pour n=8, ε_0 = 1,03±0,63eV. Les mesures par IPES montrent que le bord de la LUMO est à environ 3,1 eV au-dessus de l'énergie de Fermi du Si, mais encore une fois avec une queue qui débute à environ 1 eV[141], valeur en très bon accord avec celle de ε_0 obtenue par la TVS.

Pour toutes les autres jonctions, avec une ou deux électrodes oxydées, nous supposons que les valeurs faibles de V_T (<0,6 eV) sont dues à des états d'oxyde comme schématisés sur la Figure 20b. En effet en présence d'oxyde, la méthode TVS n'est pas sensible au niveau énergétique des orbitales moléculaires comme pour les jonctions sans oxyde (situation de la Figure 20a), mais sensible à la présence de niveaux d'énergie apportés par l'oxyde et situé dans le gap HOMO-LUMO (situation de la Figure 20b). Le rôle de ces états d'oxyde est confirmé par des mesures TVS par C-AFM sur un échantillon de référence sans SAM, *i.e.* directement sur un substrat de silicium oxydé (~ 7,5 Å de SiO2 sur Si type n <100>, de résistivité de 10^{-3}Ω.cm), où nous avons également mesuré des valeurs faibles de V_T, V_{T+}=0,09±0,05V et V_{T-}=-0,14±0,06V, c'est à dire des valeurs proches de celles mesurées sur les jonctions avec des électrodes oxydées et contenant des SAMs. Le rôle de ces défauts d'interface dans la conduction électronique des jonctions moléculaires a effectivement déjà été suggéré[142], et plus récemment ces défauts avaient été pris en compte théoriquement pour expliquer les différences entre les expériences et les modèles décrivant la méthode TVS[125].

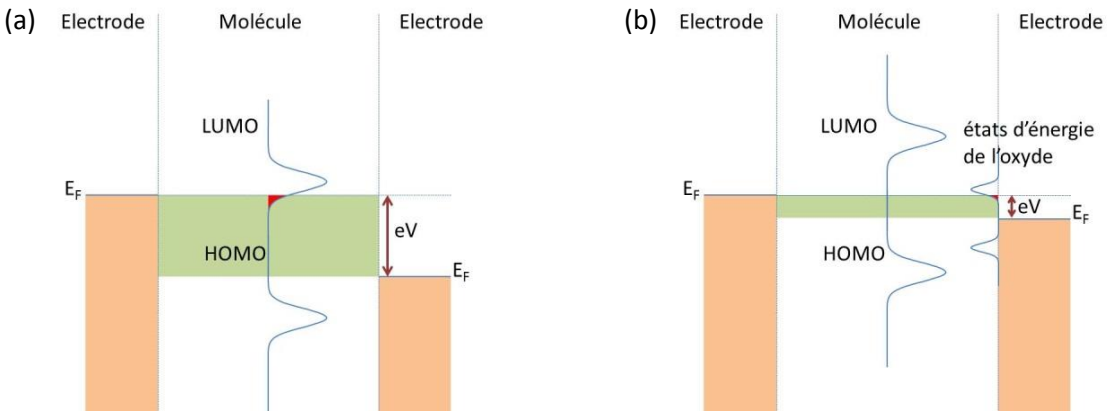


Figure 20 : Représentations schématiques des diagrammes de niveau d'énergie à la tension minimale de la courbe TVS (c'est à dire lorsque la tension appliquée est proche de V_T) pour (a) une jonction propre sans oxyde et (b) une jonction avec une électrode oxydée. Les deux électrodes sont représentées par leur énergie de Fermi, la molécule par les énergies HOMO et LUMO, et l'oxyde par des états d'énergie proches de l'énergie de Fermi de l'électrode oxydée.

Pour conclure, nous avons réalisé et caractérisé électriquement par TVS un grand nombre de jonctions moléculaires à base de chaînes alkyles, et avec des structures chimiques différentes pour l'interface électrode/molécule. Dans le cas des jonctions moléculaires "propres", sans oxyde aux interfaces, nous concluons que la méthode TVS permet d'estimer le début de la queue de la densité d'états de la LUMO. C'est le cas pour les SAMs

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

d'alkylthiols et des alcènes greffés respectivement sur Au et Si hydrogéné, avec une valeur de $|V_T|$ mesurée comprise entre 0,9 et 1,4V. Dans le cas des jonctions avec une ou deux interfaces "oxydées" (par exemple une monocouche « propre » caractérisée par Hg ou eGain, ou des SAMs greffées sur un substrat de silicium oxydé), la faible valeur mesurée pour $|V_T|$ (entre 0,2 et 0,6V) est liée à la présence d'oxyde. Cet oxyde crée des états d'énergie dans le gap HOMO-LUMO des molécules. En tant que tel, la méthode TVS est une technique utile pour évaluer la qualité des interfaces molécule/électrode dans les jonctions moléculaires.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

Article

pubs.acs.org/JPCC

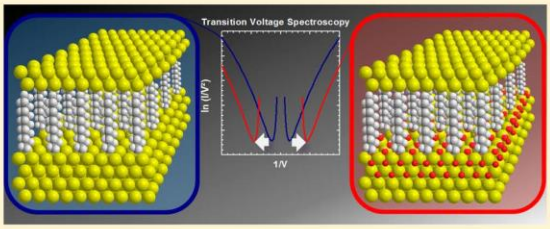
Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A "Transition Voltage Spectroscopy" Study

Guillaume Ricœur, Stéphane Lenfant,* David Guérin, and Dominique Vuillaume*

Institut d'Electronique Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS, University of Lille, B.P. 60069, Avenue Poincaré, F-59652, Villeneuve d'Ascq, France

Supporting Information

ABSTRACT: We assess the performances of the transition voltage spectroscopy (TVS) method to determine the energies of the molecular orbitals involved in the electronic transport through molecular junctions. A large number of various molecular junctions made with alkyl chains but with different chemical structure of the electrode/molecule interfaces are studied. In the case of molecular junctions with "clean, unoxidized" electrode/molecule interfaces, that is, alkylthiols and alkenes directly grafted on Au and hydrogenated Si, respectively, we measure transition voltages in the range 0.9−1.4 V. We conclude that the TVS method allows estimating the onset of the tail of the LUMO density of states, at energy located 1.0−1.2 eV above the electrode Fermi energy. For "oxidized" interfaces (e.g., the same monolayer measured with Hg or eGaIn drops, or monolayers formed on a slightly oxidized silicon substrate), lower transition voltages (0.1−0.6 V) are systematically measured. These values are explained by the presence of oxide-related density of states at energies lower than the HOMO/LUMO of the molecules. As such, the TVS method is a useful technique to assess the quality of the molecule/electrode interfaces in molecular junctions.



1. INTRODUCTION

Over the past decade, numerous fabrication and measurement techniques have been developed to characterize the charge transport in metal/self-assembled monolayer (SAM)/metal junctions including scanning probes (STM, C-AFM), mechanically controlled break junctions (e-beam lithographed and STM-based), nanopore-based junctions, metallic wire cross-bars, top electrode deposited by transfer printing, or using "liquid" contact (e.g., Hg drop) (for a review, see ref 1). This abundant literature on the subject shows an important dispersion of the measured conductance for the same type of molecules.[2] This dispersion is related to the fact that the conductance of the molecular junctions is strongly sensitive to the chemical nature and structural details of the molecule/electrode interfaces and to the molecular organization in the monolayer. These past few years, the "transition voltage spectroscopy" technique (or TVS)[3−7] has been use more frequently to estimate the energy barrier height at the electrode/molecule interface (i.e., the energy offset between the Fermi energy of the metal electrode and one of the molecular orbitals of the molecule). In this method, the energy barrier height is directly estimated from current−voltage (I−V) measurements, by plotting the I−V data in the form of a Fowler−Nordheim plot ($\ln(I/V^2)$ vs $1/V$). In the classical interpretation of electron transport through a tunneling barrier,[4,8] the voltage at which a minimum is observed in this plot represents the transition voltage V_T between the direct and Fowler−Nordheim tunneling regime. Applied to molecular junctions, it is shown that V_T can give an estimation of the energy position of the molecular orbital (relative to the Fermi energy of the electrodes) involved in the transport mechanism, via a simple relationship $\Phi = \alpha V_T$, where α depends on several device parameters (symmetry of the junction in particular) ($0.8 < \alpha < 2$).[9,10] Albeit the fact that the exact value of α and the physical origin of V_T are still under debate,[9−12] TVS has become an increasingly popular tool in molecular electronics.

Beebe et al.[3,4] compare the V_T measured on SAM of alkylthiol molecules by two techniques: conducting-AFM (alkyl chains with 6−12 carbon atoms) and cross wires (12−18 carbon atoms). They observe a constant V_T with the length of the molecules: $V_T = 1.22 \pm 0.05$ V. Another work[6] on alkyldithiol molecules characterized by an electromigrated nanogap junction at 4.2 K reports also a constant $V_T = 1.9 \pm 0.1$ V with length of molecules for 8−12 carbon atoms. Using STM-based break junctions with alkyldithiols, Guo et al.[13] report V_T in the range 1−1.5 eV. Recently, Clement et al. also report V_T around 1.2−1.8 V for junctions made of a small amount (~80) of alkylthiols (12 carbon atoms) grafted on a tiny monocrystalline Au nanodot (<8 nm in diameter) contacted by a C-AFM tip.[14]

Albeit the TVS approach is mainly applied on molecular junctions with thiolated molecules on gold substrate, one

Received: June 12, 2012
Revised: August 29, 2012
Published: August 31, 2012

ACS Publications © 2012 American Chemical Society

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

The Journal of Physical Chemistry C Article

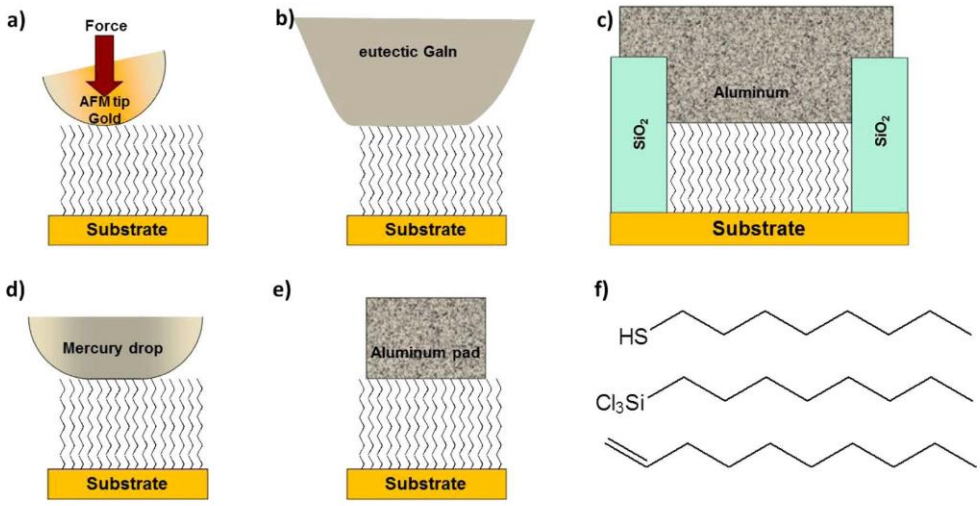


Figure 1. Schematic representation of the different molecular junctions. The substrate is gold, hydrogenated silicon, or natively oxidized silicon. The top electrode is (a) a conducting-AFM with gold tip, (b) an eutectic GaIn drop, (c) an evaporated Al electrode on a SAM grafted in a micropore junction fabricated in SiO_2 by conventional lithography, (d) a mercury drop, and (e) an evaporated aluminum pad through a shadow mask. (f) The three families of alkyl molecules (from top to bottom): alkylthiol ($CH_3-(CH_2)_{n-1}SH$ with n = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18), alkyltrichlorosilane ($CH_3-(CH_2)_{n-1}SiCl_3$) with n = 8, 12), and alkene ($CH_2=CH-(CH_2)_{n-3}-CH_3$ with n = 6, 8, 10).

group[15,16] reports very small V_T (about 0.2 V) for alkyl molecules on silicon substrates. Electron transport through silicon/molecule interface states is suggested to explain this low value.

Here, to assess the performances and potential of the TVS method, we extensively use this method on a large number of molecular junctions with different types of molecule/electrode interfaces, different test-beds, and different lateral sizes (from few tens of nm to mm). As the top contact of the molecular junctions, we use various techniques: conducting-AFM,[17] aluminum evaporation through a shadow mask,[18] "liquid" contact by eutectic GaIn,[19] or mercury[20] drop and micropore-based junctions (Figure 1a–e). We apply these contacting techniques to three families of SAM: alkylthiol ($CH_3-(CH_2)_{n-1}SH$ with n = 4–18) on gold surfaces, alkyltrichlorosilane ($CH_3-(CH_2)_{n-1}SiCl_3$) with n = 8–12 on silicon with native oxide, and alkene ($CH_2=CH-(CH_2)_{n-3}-CH_3$ with n = 6–10) grafted on hydrogenated silicon (Figure 1f). As a result, 10 different types of molecular junctions (with different chemical nature of the electrode/molecule interface, lateral size, and chain length) are characterized. The chosen molecules, based on alkyl chains, constitute an interesting case study for TVS, because (i) their HOMO (highest occupied molecular orbital) − LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) gap remains constant with the number of methylene units in the chain (as soon as larger than 4),[21,22] and (ii) the electronic transport in the junction is a non resonant tunneling.[21] In many previous works, only one bias polarity is used to determine V_T. In this study, we determine systematically V_{T+} at positive bias and V_{T-} at negative bias, because these values can be used to determine the energy position of the molecular orbital involved in the electrical transport[11] and the degree of symmetry/asymmetry of the junction.[23] We also discuss and compare the TVS results with independent measurements of the energetics of the molecular junctions (by UPS and IPES) when such data are available in the literature for the same type of molecular junctions.

2. EXPERIMENTAL METHODS

We fabricated several molecular junctions belonging to three different groups. The first group referred to as the "oxide-free" junctions corresponds to SAMs of alkylthiol on gold and alkene on hydrogenated silicon substrates, contacted with a gold C-AFM tip: $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ (n = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18) and $Si-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ (n = 6, 8, 10), where "–" denotes an interface with a chemical bond, and "//" a noncovalent, or mechanical, interface. The second group referred to as "oxidized top contact" corresponds to the same SAMs contacted with eutectic GaIn (eGaIn), Hg drop, or evaporated Al contacts. In this group, we measured four different types of junctions: $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3$/eGaIn, $Si-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3$/eGaIn, $Si-C_nH_{2n+1}//HgO/Hg$, and $Si-C_nH_{2n+1}/Al_2O_3/Al$, where "/" denotes an intimate contact at the interface, for example, the interface between a metal and its oxide, or that between a SAM and an evaporated metal. Both eGaIn and Hg drops have a very thin superficial oxide, likely Ga_2O_3 (~7 Å) and HgO (~16 Å), respectively.[24,25] In the case of evaporated Al electrodes, it is likely that oxygen (residual oxygen in the vacuum chamber during evaporation, and/or when exposing the samples to air) can form some oxide (likely Al_2O_3) at the interface as observed by infrared spectroscopy on silane junctions.[26] The last group, referred to as "both oxidized interfaces", is based on alkyltrichlorosilane SAMs on slightly oxidized silicon substrate and consists of three types of junctions: $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3$/eGaIn, $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//HgO/Hg$, and $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//Al_2O_3/Al$ (n = 8, 12).

2.1. Chemicals and SAM Fabrication. For alkylthiol ($CH_3-(CH_2)_{n-1}SH$ with n = 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18 from Aldrich) SAMs, we used a Si wafer ⟨100⟩ n-type single side polished as mechanical substrate. It was cleaned with solvents

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

(acetone and isopropanol, VLSI grade from Carlo Erba) under ultrasonic bath and dried under nitrogen flow before deposition by sputtering of 10 nm-thick titanium and 100 nm-thick gold on substrate heated at 350 °C. Next, the gold-coated substrate was directly immersed in a freshly prepared 3×10^{-3} M solution of the alkylthiol in ethanol for a minimum of 48 h. The samples were rinsed in an ultrasonic bath with solvents (acetone followed by isopropanol) before use.

For alkene monolayers (CH_2=CH–$(CH_2)_{n-3}$–CH_3 with n = 6, 8, 10 from Aldrich purity >98%), we used a highly doped Si substrate as bottom electrode. The Si wafer ⟨111⟩ n-type single side polished (resistivity <0.01 Ω cm) was cleaned by rinsing with solvents and blown dry under a stream of nitrogen. Subsequently, the wafer pieces were immersed in piranha solution (98% H_2SO_4:30% H_2O_2, 2:1, v/v) at 90 °C for at least 30 min, rinsed with copious amounts of deionized water, and etched in deoxygenated 40% NH_4F solution for ∼15 min. This treatment (immersion in piranha solution, rinsing, and etching in 40% NH_4F solution) was repeated once (*Caution*: Piranha solution is very exothermic and reactive with organics; it should be handled with extreme care). Alkyl monolayers were formed via thermal hydrosilylation of alkenes.[27−29] The freshly etched piece of Si wafer was immersed in neat deoxygenated alkene under nitrogen and heated at 200 °C for 4 h (for n = 18, 14) (or, respectively, 150, 100, and 70 °C for n = 10, 8, 6 to reduce the evaporation of short-chain alkenes). From XPS measurements, we checked that no silicon oxide peak is detected just after the SAM formation. Samples were immediately stored under glovebox filled with nitrogen and electrically characterized less than a few days after fabrication.

The alkyltrichlorosilane molecules (CH_3–$(CH_2)_{n-1}SiCl_3$ with n = 8, 12 from Aldrich) were chemisorbed on naturally oxidized silicon substrates (1−1.5 nm thick SiO_2 as measured by ellipsometry) from a dilute solution (10^{-3} M) in an organic solvent (70/30% v/v of hexane and carbon tetrachloride) using the method developed by Maoz and Sagiv[30] and later improved by other groups.[31] The highly doped (degenerated) n-type ⟨100⟩ silicon substrates (resistivity of $\sim 10^{-3}$ Ω cm) were carefully cleaned by a piranha solution (H_2SO_4:H_2O_2 2/1 v/v) followed by a dry UV-ozone treatment. The cleaned substrates were dipped into the freshly prepared solution during 90−120 min. The formation of the SAM is highly sensitive to traces of water. For a better control and a good reproducibility, we worked in a glovebox, maintained under a dry and clean nitrogen circulation (relative humidity less than 0.1 ppm). After the SAM formation, the samples were rinsed in an ultrasonic bath during 5 min with solvents (chloroform followed by isopropanol, VLSI grade from Carlo Erba).

For all of these monolayers, we measured the thickness (ellipsometry) and the water contact angle. These values (see the Supporting Information) were compared to literature data such as to check that we have fabricated SAMs with a good structural quality (densely compact monolayer).

2.2. Aluminum Electrode and Micropore Junction Fabrication. For the electrical measurements, we formed molecular junctions by evaporating metal (aluminum) through a shadow mask (electrode area 10^{-4} cm^2). To avoid contamination of the surface during metallization, an ultrahigh vacuum (UHV, at 10^{-8} Torr) electron-beam evaporation system was used. To avoid, as much as possible, damage of the SAM during deposition, a low evaporation rate at 1 Å/s was used to form electrodes with a thickness of 40 nm. We get a fabrication yield of 95% (i.e., percentage of non short-circuited junctions).

The micropores were fabricated in thermally oxidized (SiO_2 100 nm thick) ⟨100⟩ silicon with a low resistivity ($\sim 10^{-3}$ Ω cm, n-type). Standard e-beam lithography with 200 nm-thick PMMA resist (4%, 950 K) was used, and micropores (diameter of 10 and 100 μm, spaced by 350 μm) were etched in the silicon dioxide by reactive ion etching (RIE CHF_3 20 sccm/CF_4 20 sccm, 50 mT, 80 W during 8 min). After the resist was removed (with acetone) and wafer cleaning by UV-ozone, the alkylsilane SAMs were prepared by the same procedure as detailed before. Next, a 100 nm-thick aluminum layer was deposit on the wafer at 3 Å/s in a UHV electron-beam evaporation system as above. Finally, the top electrodes were patterned (i.e., isolated from each other) by scratching the aluminum layer around the measured micropore with a tip controlled by a micromanipulator.

2.3. C-AFM Measurement. Current−voltage measurements were performed by conducting atomic force microscopy (C-AFM) under a nitrogen flow (Dimension 3100, Veeco), using gold-coated tip (from MikroMasch reference CSC17, 0.15 N/m spring constant). To form the molecular junction, the conducting tip was localized at a stationary contact point on the SAM surface at controlled loading force (around 20 nN, otherwise specified). Current−voltage (I–V) characteristics were acquired and treated with the Nanoscope 5.30R2 software from Veeco Instrument Inc. The I–V characteristics were obtained directly by varying voltage from −1.5 V/−2 V to +1.5 V/+2 V (depending on breakdown field supported by the various samples) and reversibly, at different places on the sample, without averaging between successive measurements. Moreover, due to the small contact area (about 70 nm^2 at 20 nN), the measured current is very low (between 100 nA and a few pA) and imposes a limit for the SAM thickness (no more than 12 carbon atoms in general). The voltage was applied on the substrate, the tip being ground (i.e., at the input of current amplifier). However, note that for the sake of comparison with eGaIn, Hg drop, and Al electrodes, all I–V curves are presented in the figures of this Article with the voltage applied on the top electrode (i.e., voltage scale has been inverted for C-AFM measurements).

2.4. eGaIn and Hg Drops Contacts. To form molecular junctions, we also used eutectic gallium indium drop contact (eGaIn 99.99%, Ga:In; 75.5:24.5 wt % from Alfa Aesar). We used a method close to the one developed by Chiechi et al.[32] We formed a drop of eGaIn at the extremity of a needle fixed on a micromanipulator. By displacing the needle, we brought the drop into contact with a sacrificial surface, and we retracted the needle slowly. By this technique, we formed a conical tip of eGaIn with a diameter of around 200 μm (corresponding to contact area of $\sim 10^{-3}$ cm^2). This conical tip was then put into contact with the SAM (under control with a digital video camera). We used the eGaIn tip at different places on the samples, and we regularly formed a new tip for the same sample to avoid pollution of the tip. The eutectic GaIn drop allows a good electric contact with the SAM because eGaIn accommodates well the surface roughness and can be used on gold without forming amalgam.[32]

We also used a hanging mercury drop, to contact the SAM. Calibrated mercury drops (99.9999%, purchased from Fluka) were generated by a controlled growth mercury electrode system (CGME model from BASi). The mechanical contact between the sample and the hanging mercury drop was formed

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

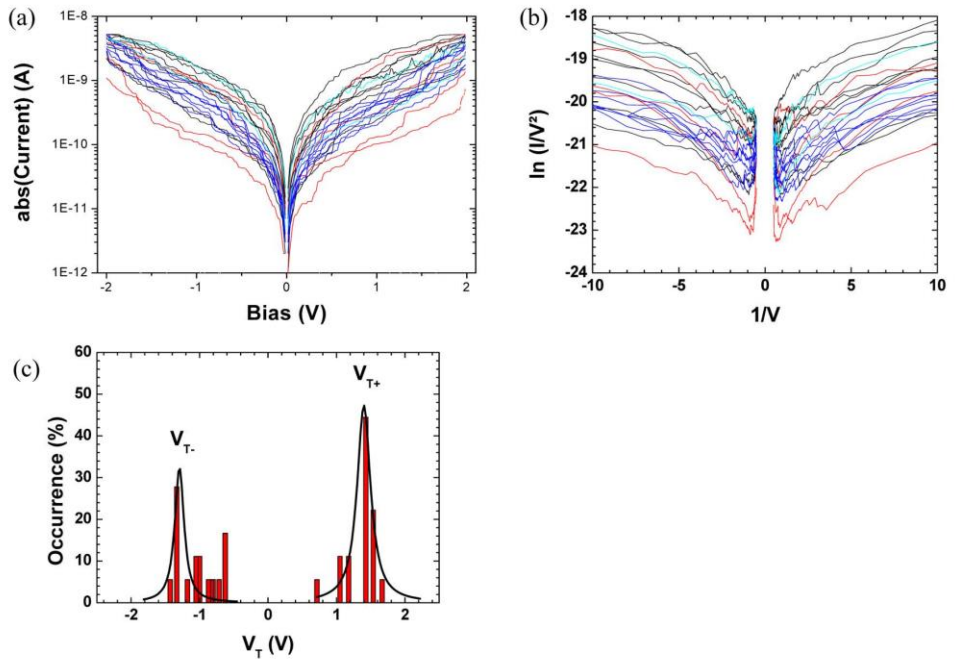


Figure 2. Example for the junction $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ with $n = 4$ of (a) the set of 19 $I-V$ curves measured on this junction; (b) the Fowler–Nordheim plots obtained from these $I-V$ curves; and (c) V_T histograms obtained from the Fowler–Nordheim plots, from which we get the V_{T+}, V_{T-}, and standard deviation values presented in Table 1 (black line is the Gaussian fit).

by moving up a precison lab-lift (supporting the sample) under the control of a digital video camera. The electrical contact area estimated by capacitance measurement is around 10^{-4} cm^2. This technique is only used for SAMs on Si substrates.

2.5. *I–V* and TVS Measurement Protocol. For eGaIn, Hg drop, micropore, and aluminum pads, the current–voltage measurements were done with an Agilent 4156C parameter analyzer, the voltage was always applied on the top electrode, and the current was measured at the grounded substrate. As for C-AFM, voltage was varied from −1.5 to +1.5 V and reversibly from +1.5 to −1.5 V, at different places on the sample, without any averaging between successive measurements. From 5 to more than 30 $I-V$ were measured for each junction made with the different molecules, top contacts, and chain length. This number is sample dependent and depends on the removal of $I-V$ curves characterized by the presence of short-circuits (very large current density >1 A/cm^2) or poor electrical contact (i.e., with large noise or sudden and random step-like current fluctuations). Voltages at a minimum in the $\ln(I/V^2)$ versus $1/V$ were determined for each measurement and averaged to give the transition voltages for positive bias (V_{T+}) and for negative bias (V_{T-}) as well as the standard deviation (reported as the error bars in the figures) for each kind of junctions. For samples with a number of $I-V$ measurements smaller than 10, we simply used the average value; for samples with a larger number of data (C-AFM), we plotted V_T histograms, which were fitted by a Gaussian distribution.

3. RESULTS

3.1. Oxide-Free Junctions: Alkylthiol on Au and Alkene on Si Measured by C-AFM. We measured current–voltage ($I-V$) curves for oxide-free junctions with the following structure: freshly evaporated gold substrate/SAM/gold covered AFM-tip (see the Experimental Methods). A typical set of 19 $I-V$ curves for the $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ ($n = 4$) is shown in Figure 2a, and the corresponding $\ln(I/V^2)$ versus $1/V$ is shown in Figure 2b. Figure 2c shows the V_T histograms obtained from Figure 2b, from which we get the V_{T+} and V_{T-} (and standard deviation) values for this junction (see Experimental Methods). The V_{T+} and V_{T-} values for junctions made of alkylthiols with different chain length ($Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$) are presented in Figure 3. The values for V_{T+} and V_{T-} are independent of the alkylthiol chain length in the SAM ($n = 4–12$). Note that for $n > 12$ (for the alkylthiol), no current can be measured due to the small contact area of the C-AFM tip. These V_{T+} values are in good agreement with Beebe et al.,[4] who reported values between 1.20 ± 0.08 and 1.28 ± 0.12 V, measured on the same kind of junctions (n from 6 to 12) with the C-AFM technique.

Albeit TVS measurements for both bias polarities are sparsely reported, V_T should strongly depend on the bias polarity due to the asymmetry of the junction, especially if the two electrode/organic interfaces are different.[3,4,33,34] These asymmetric junctions present an unequal voltage drop at the two interfaces, inducing a difference between the absolute values of V_{T+} and V_{T-}. This feature was supported by ab initio DFT transport calculations simulating TVS curves for various molecular junctions.[23]

Here, we systematically measured TVS for both bias polarities, to determine if there is a general trend relating the structure (symmetric vs asymmetric) of the junctions and the ratio V_{T+}/V_{T-}. The V_{T+} and V_{T-} values are shown in Figure 3 and Table 1. Considering the error bars, the measured transition voltages are equal in absolute values for both

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

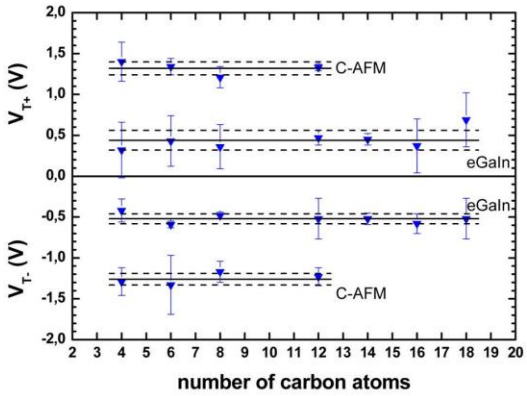


Figure 3. V_{T+} and V_{T-} values for alkylthiol SAMs determined from 5 to 20 $I-V$ curves by C-AFM at ca. 20 nN and by eGaIn contact, as a function of the length of the alkyl chain. The solid lines correspond to the average value for V_T, and the dashed lines are the standard deviation. These average values for V_{T+} and V_{T-} determined for this set of junctions by C-AFM and by eGaIn drop are, respectively, V_{T+ave} = 1.32 ± 0.08 V, V_{T-ave}= −1.26 ± 0.07 V; and V_{T+ave} = 0.44 ± 0.12 V, V_{T-ave} = −0.52 ± 0.06 V.

polarities. For alkylthiol junctions, the averaged values of the transition voltages measured for each chain lengths are V_{T+ave} = 1.32 ± 0.08 V and V_{T-ave} = −1.26 ± 0.08 V (Table 1), thus a TVS asymmetry ratio:

$$\text{TVS} - \text{AR} = \max\left(\left|\frac{V_{T+}}{V_{T-}}\right|, \left|\frac{V_{T-}}{V_{T+}}\right|\right) \quad (1)$$

is about 1.06 ± 0.13. Other authors[35] measured TVS on molecular junctions with nonanedithiol and decanethiol SAMs. The V_{T+} values are the same for both molecules, about 1.1 ± 0.07 V. Recently, values in the range 1.1−1.5 V were reported for 8 and 10 carbon atoms alkyldithiol single molecule using STM-based break junction methods, irrespective of the bias polarity, that is, with a TVS-AR between 1 and 1.2.[13] Albeit the test-bed structures are not the same, and thus both the position of the molecular orbitals and the electronic coupling with electrodes can change from experiment to experiment, all of these experiments show that the transition voltages are in the same range, with a rather symmetrical behavior for both bias polarities.

The loading force applied on the C-AFM tip is an important parameter when measuring the transport properties of SAM junctions. In general, the loading force is chosen arbitrary between few nanonewton and few tens of nanonewton.[3,4] However, the loading force affects radically the current,[17,36,37] which increases with the loading force (e.g., the current measured on C8 alkylthiol is multiplied by more than 10^2 when the force increases from 2 to 10 nN).[36] We checked the effect of the loading force from 10 to 40 nN on V_T for alkylthiol (n = 12) junctions (Figure 4). In this force range, we do not observe any influence. The V_T values are almost constant for both bias polarities, with averaged values of V_{T+ave}= 1.23 ± 0.03 V and V_{T-ave}= −1.25 ± 0.06 V. Wang et al.[34] report a decrease of the transition voltage in the range 50−100 nN, which is attributed to a disorder-induced enhancement of the electronic transport (i.e., enhancement of the intermolecular chain-to-chain tunneling when increasing the molecule tilt by the applied force). Such a disorder-related effect is not important here with loading forces smaller than 40 nN.

Figure 5 and Table 1 show the TVS results for the Si−C_nH_{2n+1}//Au_{tip} junctions. Again, we measured V_T values independent of the chain length (above n = 10, the current is too low to be measured by C-AFM). The average value is V_{T-ave} = −0.96 ± 0.15 V. Note that we have not observed a transition voltage for the positive bias (except for n = 8). This feature may be due to the fact that the measured current was too low for the positive bias, because these Si−C_nH_{2n+1}//Au_{tip} junctions are more asymmetric than the alkylthiol one. This is confirmed by the larger (in absolute value) V_{T+} of 1.4 V measured for the n = 8 junction (TVS-AR ≈ 1.4).

3.2. Junctions with Oxidized Top Electrode: Alkylthiol with eGaIn Top Contact, and Alkene with Hg, eGaIn, or Al Top Electrode. We also characterized the same SAMs using eGaIn drop contact to compare the effect of the top electrode on V_T values. The eGaIn drop presents on the surface a thin layer (ca. 0.7 nm) of gallium oxide (mainly Ga_2O_3) that contains many defects.[24] It is usually assumed that these defects may dope the oxide layer, making it highly conducting. For this reason, the influence of this layer on the electrical properties of the molecular junctions is usually neglected.[24,38] For instance, Reus et al.[38] demonstrated that rectifying behavior in molecular junctions (ferocene and naphthoquinone derivatives) is due to the electronic properties of the SAM and not to the presence of Ga_2O_3 layer.[38] However, TVS data were not reported for these systems. Alkene monolayers on silicon were also characterized using a mercury drop and an aluminum electrode deposited by evaporation through a shadow mask. These materials present also a thin surface layer of oxide that forms when the metal is exposed to air, respectively, HgO and Al_2O_3 (in this latter case, it is likely that Al_2O_3 is not only formed at the outer surface of Al, but also at the Al/monolayer interface, because O may diffuse through the organic SAM). These later two approaches cannot be applied for SAM on gold because mercury forms spontaneously amalgam with gold through the single monolayer (capping the Hg/HgO drop with a second SAM may be used to delay the amalgam formation,[39] but was not used here), and aluminum evaporated on SAM on Au causes 100% short circuited devices.

From the current−voltage characteristics measured with the eutectic GaIn drop on a series of alkylthiol Au_{sub}−S−C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3/eGaIn junctions (4−18 carbon atoms), two V_T values are deduced, one for each polarity, which are independent of the length of molecules (Figure 3, Table 1) as already observed above by C-AFM and by other groups.[3,6] The average values determined for all of the Au_{sub}−S−C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3/eGaIn junctions at positive and negative bias are, respectively, V_{T+ave} = 0.44 ± 0.12 V and V_{T-ave} = −0.52 ± 0.06 V. Considering uncertainties, V_T values are equal (in absolute values) for both polarities as observed by C-AFM.

In Figure 3, the comparison between eGaIn and C-AFM measurements shows the influence of the top electrode on the V_T values. By changing the top electrode from gold (C-AFM) to oxidized GaIn (eGaIn/Ga_2O_3), the V_T value decreases by ca. 0.8−0.9 V. The origin of this decrease can be due to two factors: (i) the reduction of the work function of ca. 1 eV from gold to eGaIn,[19,24] or (ii) the presence of oxides states related to the Ga_2O_3 layer in the junction. In the first case, a reduction (in absolute value) of both V_{T+} and V_{T-} with a decrease of the work function implies that the tunneling transport is LUMO-mediated (see Discussion) with a nearly ideal symmetric

© 2014 Tous droits réservés. doc.univ-lille1.fr

Table 1. Summary of the Measured V_{T+} and V_{T-} for All of the Junctions Investigated in This Work[a]

junction	top contact	n	V_{T+} (V)	V_{T-} (V)	$\lvert\varepsilon_0\rvert$ (eV)	γ
$Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}$	C-AFM	4	1.40 ± 0.24	−1.29 ± 0.17	1.16 ± 0.25	−0.018
		6	1.34 ± 0.10	−1.33 ± 0.36	1.16 ± 0.33	−0.002
		8	1.21 ± 0.13	−1.17 ± 0.13	1.03 ± 0.16	−0.007
		12	1.33 ± 0.04	−1.23 ± 0.11	1.11 ± 0.10	−0.017
		average	1.32 ± 0.08	−1.26 ± 0.07	1.12 ± 0.10	−0.010
$Si-C_nH_{2n+1}$	C-AFM	6		−0.86 ± 0.23		
		8	1.4 ± 0.84	−1.02 ± 0.12	1.03 ± 0.63	−0.068
		10		−1.00 ± 0.10		
		average	NS	−0.96 ± 0.09		
$Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}$	eGaIn	4	0.32 ± 0.34	−0.42 ± 0.14	0.32 ± 0.36	0.059
		6	0.43 ± 0.31	−0.59 ± 0.04	0.43 ± 0.31	0.068
		8	0.36 ± 0.27	−0.48 ± 0.04	0.36 ± 0.27	0.062
		12	0.47 ± 0.09	−0.52 ± 0.25	0.43 ± 0.22	0.022
		14	0.45 ± 0.07	−0.52 ± 0.07	0.42 ± 0.09	0.031
		16	0.37 ± 0.33	−0.58 ± 0.12	0.39 ± 0.36	0.096
		18	0.69 ± 0.33	−0.52 ± 0.25	0.51 ± 0.35	−0.061
		average	0.44 ± 0.12	−0.52 ± 0.06	0.41 ± 0.12	0.036
$Si-C_nH_{2n+1}$	Hg drop	10	0.17 ± 0.12	−0.43 ± 0.05	0.22 ± 0.16	0.192
		14	0.19 ± 0.06	−0.19 ± 0.06	0.16 ± 0.07	0.000
		18	0.20 ± 0.05	−0.25 ± 0.07	0.19 ± 0.07	0.048
	eGaIn	6	0.14 ± 0.01	−0.18 ± 0.05	0.14 ± 0.04	0.054
		8	0.23 ± 0.11	−0.39 ± 0.05	0.25 ± 0.12	0.113
		10	0.23 ± 0.05	−0.14 ± 0.04	0.15 ± 0.05	−0.106
		14	0.57 ± 0.29	−0.64 ± 0.26	0.52 ± 0.34	0.025
		18	0.50 ± 0.48	−0.41 ± 0.26	0.39 ± 0.45	−0.043
	Al pad	10	0.19 ± 0.01	−0.57 ± 0.07	0.25 ± 0.03	0.224
		14	0.25 ± 0.04	−0.62 ± 0.04	0.31 ± 0.05	0.188
		18	0.27 ± 0.22	−0.29 ± 0.19	0.24 ± 0.25	0.015
		average	0.27 ± 0.14	−0.37 ± 0.18	0.27 ± 0.20	0.068
$Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}$	Hg drop	8	0.16 ± 0.05	−0.16 ± 0.05	0.14 ± 0.06	0.000
		12	0.16 ± 0.05	−0.16 ± 0.05	0.14 ± 0.06	0.000
	Al pads	8	0.16 ± 0.05	−0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.04	−0.062
		12	0.35 ± 0.31	−0.19 ± 0.02	0.22 ± 0.20	−0.130
	micropore 10 μm	8	0.27 ± 0.09	−0.37 ± 0.27	0.27 ± 0.22	0.068
		12	0.33 ± 0.08	−0.28 ± 0.08	0.26 ± 0.10	−0.036
	micropore 100 μm	8	0.17 ± 0.02	−0.18 ± 0.06	0.15 ± 0.05	0.012
		12	0.17 ± 0.02	−0.19 ± 0.05	0.16 ± 0.04	0.024
	eGaIn	8	0.30 ± 0.04	−0.18 ± 0.06	0.20 ± 0.05	−0.11
		12	0.43 ± 0.19	−0.19 ± 0.05	0.23 ± 0.04	−0.17
		average	0.25 ± 0.10	−0.21 ± 0.08	0.20 ± 0.11	−0.038
reference sample	eGaIn	0	0.24 ± 0.02	−0.23 ± 0.05	0.20 ± 0.05	−0.009
	micropore 100 μm	0	0.19 ± 0.05	−0.23 ± 0.06	0.18 ± 0.07	0.041
	Hg drop	0	0.24 ± 0.05	−0.13 ± 0.01	0.15 ± 0.03	−0.130

[a] n is the number of carbon atoms in the alkyl chain. NS means "not significant". Energy level ε_0 and asymmetry factor γ were deduced from eq 2 for all of the measured junctions.

junction (i.e., $\gamma = 0$, where γ is a voltage division parameter describing the degree of symmetry or asymmetry of the molecular orbitals in the junction, $-0.5 \leq \gamma \leq 0.5$).[10,11] Albeit there are no data in the literature for γ in the case of molecular junction with eGaIn electrodes, DFT calculations predicted an almost symmetric coupling ($\gamma = 0.14-0.16$) for the $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ junctions.[10] In the second case, we assume that oxide states are introduced at energy smaller than the LUMO/HOMO gap, and that these states are now probed by the TVS method at lower bias than for the molecular orbitals. This point will be further discussed below (see Discussion).

In the case of alkene molecules directly grafted on silicon without native oxide and electrically contacted by top oxidized electrodes (mercury drop contact, eGaIn drop, or aluminum patterns), $I-V$ curves plotted in TVS form show clear and reproducible minima. The V_T values for the three junctions, $Si-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3/eGaIn$, $Si-C_nH_{2n+1}//HgO/Hg$, and $Si-C_nH_{2n+1}/Al_2O_3/Al$, are reported Figure 5 and in Table 1 for comparison with the $Si-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ C-AFM junction. Again, the V_T values are almost independent of the molecule length (except for a slight increase for $n = 14$ and 18 in the case of the eGaIn contacts, but with a large data dispersion). Also, the V_T values are almost symmetric for both polarities. We note that these values for the different junctions with the different top electrodes are quite similar. The fact that V_T values are almost the same whatever the nature of the oxidized electrodes (averaged values of $V_{T+ave} = 0.27 \pm 0.14$ V and $V_{T-ave} = -0.37 \pm 0.18$ V for positive and negative bias, horizontal lines in

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

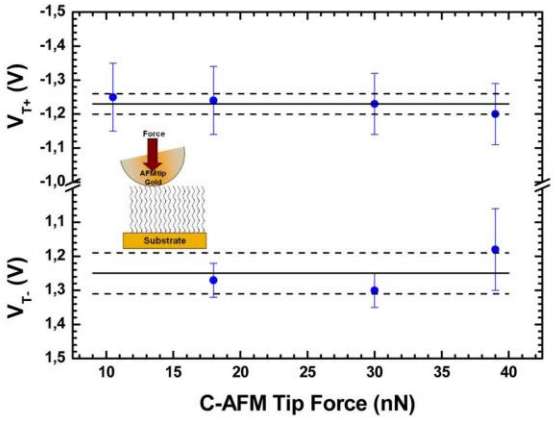


Figure 4. V_{T+} and V_{T-} determined from five $I-V$ curves for the $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}$ (n = 12) junction as a function of the loading force on the AFM tip. The solid lines correspond to the average value for V_T, and the dashed lines show the standard deviation.

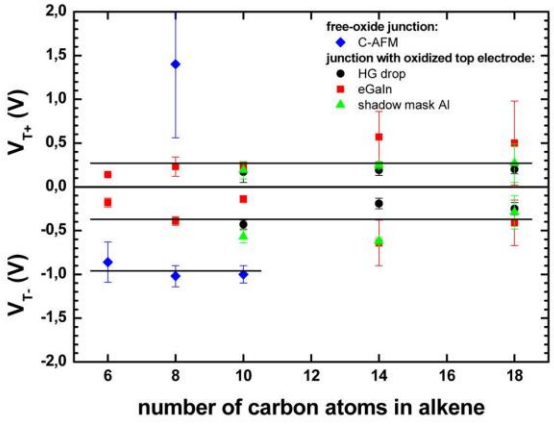


Figure 5. V_{T+} and V_{T-} determined for the $Si-C_nH_{2n+1}$ junctions in the case of oxide-free junction (C-AFM top electrode) and for junctions with oxidized top electrode (mercury drop, eGaIn drop, and aluminum patterns). Each point corresponds to an average of 5–18 $I-V$ curves, and the error bar corresponds to the standard deviation. For negative bias, two families of measurements are clearly distinguishable: for "clean junctions" with an averaged V_{T-ave} = −0.96 ± 0.09 V, and for "oxidized junction" V_{T-ave} = −0.37 ± 0.18 V and V_{T+ave} = 0.27 ± 0.20 V as indicated by horizontal solid lines.

Figure 5) supports the hypothesis that TVS is measuring some oxide states in the junctions lying inside the LUMO/HOMO gap.

3.3. Junctions with Both Oxidized Interface: Alkyltrichlorosilane. Alkyltrichlorosilane SAMs grafted on slightly oxidized silicon were used to fabricate molecular junctions with two oxidized interfaces. Different electrodes were used to electrically characterize these junctions, all with oxidized metals (eGaIn, Hg, and Al): $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//Ga_2O_3$/eGaIn, $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}$//HgO/Hg, and $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//Al_2O_3$/Al ($n$ = 8, 12). The presence of both a silicon oxide and the SAM does not allow using C-AFM, as the current is too low. Again, V_T values are independent of chain length, bias polarity, and size of the surface contact area (from 10^{-3} to 10^{-6} cm^2 for, respectively, Hg, eGaIn drops, and 10 and 100 μm diameter micropores) as summarized in Figure 6 and Table 1.

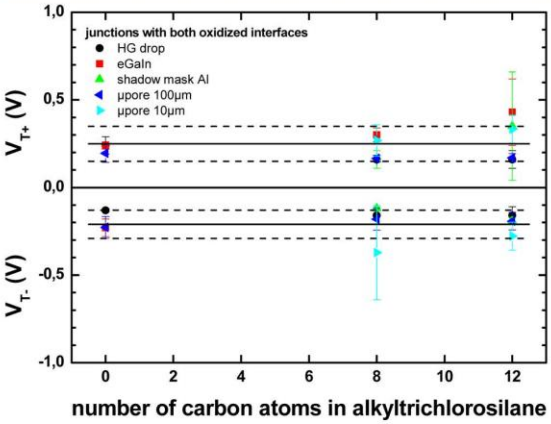


Figure 6. V_{T+} and V_{T-} determined for the $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}$ junctions in the case of both oxidized interfaces: silicon with ca. 1.3 nm-thick silicon dioxide and oxidized top electrode (mercury drop, eGaIn drop, and aluminum patterns). Each point corresponds to an average on 5–28 $I-V$ curves, and the error bar is due to the standard deviation. Whatever the nature of the metal top electrode, V_T values are quite similar. Averaging over the different lengths and type of top electrodes gives: V_{T+ave} = 0.25 ± 0.10 V and V_{T-ave} = −0.21 ± 0.08 V as shown by horizontal solid lines in the graph, the dashed lines being the standard deviation.

The V_T values for all of these alkyltrichlorosilane junctions are close to the previous values obtained on alkene SAMs with a top oxidized contact (see Figure 5), with average values of V_{T+ave} = 0.25 ± 0.10 V and V_{T-ave} = −0.21 ± 0.08 V, respectively, for positive and negative bias (horizontal lines in Figure 6). For $Si/SiO_2-Si-C_nH_{2n+1}//Al_2O_3/Al$ junctions, LUMO and HOMO energy levels with respect to the Fermi energy of the electrodes were reported at ~4–4.5 eV by photoconductivity experiments.[21,40] Thus, we expect V_T to be in the range of a few electronvolts in that case. This major discrepancy between the V_T and the barrier height estimated by another way shows the limitation of the TVS approach for these oxidized junctions. This is corroborated by V_T measured on a reference junction (i.e., without SAM; aluminum, eGaIn, or mercury directly deposited on silicon with its native oxide), as reported in Figure 6 and in Table 1 as n = 0. The same V_T values are measured with and without the SAM. Thus, it is likely that these low V_T values correspond to oxide-related states located close to the electrode Fermi energy rather than related to the HOMO or LUMO of the molecules.

4. DISCUSSION

For the interpretation of these TVS results, we follow Araidi and Tsukada[12] who suggested, on the basis of nonequilibrium Green's function combined with both density-functional theory and tight-binding approximation, that the TVS transition voltage corresponds to the bias situation when the tail of the density of states (DoS) of the molecular orbitals (HOMO or LUMO) enters the energy window defined by the applied bias (see Figure 7.a). We also assume that electron transport properties are controlled by the LUMO as was recently demonstrated for both alkylthiol junctions on Au[41] and alkene

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

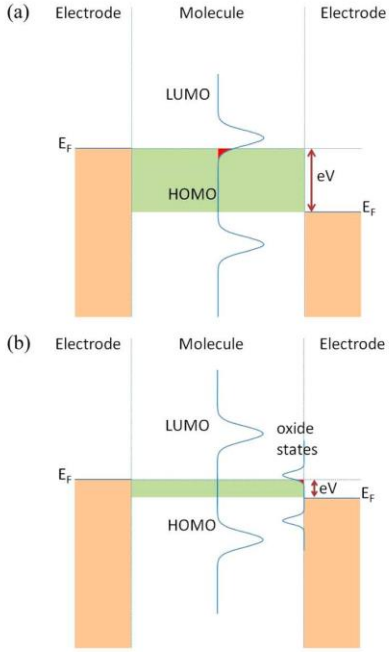


Figure 7. Schematic representations of the energy level diagrams at the threshold point of the TVS plot curve (i.e., when the applied bias is close to V_T) for (a) an oxide-free clean and (b) a junction with an oxidized electrode. The two electrodes are represented by the Fermi energies, the molecule by the HOMO and LUMO energies, and the oxide by energy bands close to the Fermi energy of the oxidized electrode.

on hydrogenated silicon.[42] Inverse photoemission spectroscopy (IPES) on the C18/Au interface shows that the LUMO edge is at 3.35 eV above the Au Fermi energy,[41] far away the transition voltage of about 1.2−1.3 V. However, a clear DoS tail is also observed at lower energy, which is related to induced-density of interface states (IDIS) or metal-induced gap states (MIGS).[43−45] These states are due to hybridization between the molecule and metal (electrode generally speaking) states. Thus, we assume that the transition voltage arises when a certain amount of these states enter the energy window. Recent discussions in the literature point out how it can be possible to relate V_{T+} and V_{T-} to the energy position of the LUMO or HOMO levels in the junctions and to the voltage division factor γ, a parameter that describes the degree of symmetry or asymmetry of the molecular orbitals in the junction ($-0.5 \leq \gamma \leq 0.5$, $\gamma = 0$ being the case of a symmetrical coupling of the molecular orbitals between the two electrodes).[9−11,23] Following the analytical model of Bâldea,[11] we determine the energy level ε_0 of the molecular orbital involved (here LUMO) in the electrical transport (with respect to the Fermi energy of the electrodes), and γ, directly from the measured V_{T+} and V_{T-} according to:

$$|\varepsilon_0| = 2\frac{e|V_{T+}V_{T-}|}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}}$$

$$\gamma = \frac{\text{sign}\,\varepsilon_0}{2}\frac{V_{T+} + V_{T-}}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10|V_{T+}V_{T-}|/3 + V_{T-}^2}} \quad (2)$$

where sign ε_0 is "+" for LUMO ("−" for HOMO). For the $Au_{sub}-S-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ junction, we get $\varepsilon_0 = 1.12 \pm 0.10$ eV, and $\gamma \approx 0$ (see Table 1). This energy level is in very good agreement with the onset of the LUMO tail in this junction as measured by IPES[41] (starting very close to the metal Fermi energy, see Figure 4 in ref 36).

For the $Si-C_nH_{2n+1}//Au_{tip}$ junctions, the same approach for $n = 8$ gives $\varepsilon_0 = 1.03 \pm 0.63$ eV, and $\gamma \approx 0.068$. IPES shows the LUMO edge at about 3.1 eV above the Si Fermi energy[42] but again with a clear DoS tail starting at about 1 eV[42,46] in very good agreement with this value of ε_0. We have to note that this comparison is meaningful because our samples were fabricated strictly following the same process as the one developed by the authors of refs 42 and 46.

Also note that IPES measurements[22] were carried out on long chains (16 and 18 carbon atoms), while our TVS experiments are carried out on smaller chains (n = 4−12). However, this is not a problem since several works have shown (both experimentally and theoretically) that there is no dependence of the LUMO/HOMO gap, nor LUMO position, as a function of the number of carbon atoms in the chain (at least for n larger than 4).[4,6,21,22,33] In case of π-conjugated molecules of different chemical nature measured by C-AFM ("clean junction"), Beebe et al. have shown that V_T is linearly dependent on the position of the HOMO.[3,4]For all other junctions, with one or two oxidized electrodes, we suppose that the lower values of V_T ($|V_T| < 0.6$ eV) are due to some oxide states as schematically shown in Figure 7b. The role of these states in the electronic conduction of molecular junctions was already suggested[47] and theoretically taken into account very recently to explain some discrepancies between experiments and TVS models.[48] Here, the role of these oxide states is confirmed by TVS measurement with C-AFM on a reference sample without SAM, that is, a slightly oxidized silicon (~7.5 Å of SiO_2 on n-type ⟨100⟩ silicon, resistivity of 10^{-3} Ω cm). We also measured low values, $V_{T+} = 0.09 \pm 0.05$ V and $V_{T-} = -0.14 \pm 0.06$ V, that is, in the same range as for any other SAM junctions with oxidized electrodes. Oxide states near the Si Fermi energy have also been observed in metal−oxide−semiconductor devices, leading to low tunneling barrier heights.[49] Note that low V_T values (around 0.2 V) have also been reported for other molecular junctions on Si (using acid-terminated alkylthiol) and ascribed to the formation of interface states at the Si/molecule interface.[15,16]

5. CONCLUSION

We have electrically characterized by TVS method a large number of various molecular junctions made with alkyl chains but with different chemical structures of the electrode/molecule interfaces. In the case of molecular junctions with "clean, unoxidized" electrode/molecule interfaces, we conclude that the TVS method allows one to estimate the onset of the tail of the LUMO density of states when alkylthiols and alkenes are grafted on Au and hydrogenated Si, respectively, with $|V_T|$ in the range of 0.9−1.4 V. Otherwise, in the case of "oxidized" interfaces (e.g., the same monolayer measured with Hg or eGaIn drops, or monolayers on a slightly oxidized silicon substrate), lower $|V_T|$ (0.2−0.6 V) are systematically measured and related to the presence of oxide-related density of states at lower energies than the HOMO/LUMO of the molecules. As such, the TVS method is a useful technique to assess the quality of the molecule/electrode interfaces in molecular junctions.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Ellipsometry and water contact angle measurements. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: dominique.vuillaume@iemn.univ-lille1.fr (D.V.); stephane.lenfant@iemn.univ-lille1.fr (S.L.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

G.R. thanks the CNRS and the Région Nord-Pas de Calais for the Ph.D. grant funding (contract number 72837). We thank Nicolas Clément and Stéphane Pleutin for fruitful discussions, Dominique Deresmes for assistance in C-AFM, and the clean room staff for the assistance and guidance for micropore fabrication.

■ REFERENCES

(1) McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4303−4322.
(2) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S. M.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881−1890.
(3) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. *ACS Nano* **2008**, *2*, 827−832.
(4) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801.
(5) Bennett, N.; Xu, G.; Esdaile, L. J.; Anderson, H. L.; Macdonald, J. E.; Elliott, M. *Small* **2010**, *6*, 2604−2611.
(6) Song, H.; Kim, Y.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20431−20435.
(7) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861−3868.
(8) Simmons, J. G. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793−1803.
(9) Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3909−3913.
(10) Chen, J.; Markussen, T.; Thygesen, K. S. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 121412.
(11) Bâldea, I. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 035442.
(12) Araidai, M.; Tsukada, M. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235114.
(13) Guo, S.; Hihath, J.; Díez-Pérez, I.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19189−19197.
(14) Clément, N.; Patriarche, G.; Smaali, K.; Vaurette, F.; Nishiguchi, K.; Troadec, D.; Fujiwara, A.; Vuillaume, D. *Small* **2011**, *7*, 2607−2613.
(15) Yu, L. H.; Gergel-Hackett, N.; Zangmeister, C. D.; Hacker, C. A.; Richter, C. A.; Kushmerick, J. G. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 374114.
(16) Coll, M.; Miller, L. H.; Richter, L. J.; Hines, D. R.; Jurchescu, O. D.; Gergel-Hackett, N.; Richter, C. A.; Hacker, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12451−12457.
(17) Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5549−5556.
(18) Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1646−1648.
(19) Dickey, M. D.; Chiechi, R. C.; Larsen, R. J.; Weiss, E. A.; Weitz, D. A.; Whitesides, G. M. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1097−1104.
(20) Selzer, Y.; Salomon, A.; Cahen, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10432−10439.
(21) Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Allan, G.; Delerue, C. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16491−16498.
(22) Segev, L.; Salomon, A.; Natan, A.; Cahen, D.; Kronik, L. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 6.
(23) Mirjani, F.; Thijssen, J. M.; van der Molen, S. J. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 115402.
(24) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Siegel, A. C.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15397−15411.
(25) Pieterse, M. M. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. *Z. Phys. Chem.* **1978**, *113*, 117−124.
(26) Richter, C. A.; Hacker, C. A.; Richter, L. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21836−21841.
(27) Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631−12632.
(28) Linford, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145−3155.
(29) Seitz, O.; Böcking, T.; Salomon, A.; Gooding, J. J.; Cahen, D. *Langmuir* **2006**, *22*, 6915−22.
(30) Maoz, R.; Sagiv, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100*, 465−496.
(31) Brzoska, J. B.; Shahidzadeh, N.; Rondelez, F. *Nature* **1992**, *360*, 719−721.
(32) Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 142−144.
(33) Wang, G.; Kim, Y.; Na, S.-I.; Kahng, Y. H.; Ku, J.; Park, S.; Jang, Y. H.; Kim, D.-Y.; Lee, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17979−17985.
(34) Wang, G.; Kim, T.-W.; Jo, G.; Lee, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5980−5985.
(35) Noy, G.; Ophir, A.; Selzer, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5734−5736.
(36) Cui, X. D.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 5−14.
(37) Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10011−20.
(38) Reus, W. F.; Thuo, M. M.; Shapiro, N. D.; Nijhuis, C. A.; Whitesides, G. M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4806−4822.
(39) Haag, R.; Rampi, M. A.; Holmlin, R. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7895−7906.
(40) Boulas, C.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F.; Vuillaume, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4797−4800.
(41) Qi, Y.; Yaffe, O.; Tirosh, E.; Vilan, A.; Cahen, D.; Kahn, A. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 344−347.
(42) Yaffe, O.; Qi, Y.; Scheres, L.; Puniredd, S. R.; Segev, L.; Ely, T.; Haick, H.; Zuilhof, H.; Vilan, A.; Kronik, L.; Kahn, A.; Cahen, D. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 045433.
(43) Vazquez, H.; Oszwaldowski, R.; Pou, P.; Ortega, J.; Perez, R.; Flores, F.; Kahn, A. *Europhys. Lett.* **2004**, *65*, 802−808.
(44) Vázquez, H.; Gao, W.; Flores, F.; Kahn, A. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 4.
(45) Kahn, A.; Koch, N.; Gao, W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2529−2548.
(46) Salomon, A.; Boecking, M.; Seitz, O.; Markus, T.; Amy, F.; Chan, C. K.; Zhao, W.; Cahen, D.; Kahn, A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 445−450.
(47) Salomon, A.; Boecking, M.; Chan, C. K.; Amy, F.; Girshevitz, O.; Cahen, D.; Kahn, A. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 266807.
(48) Bâldea, I. *EPL* **2012**, *98*, 17010.
(49) Dressendorfer, P. V.; Barker, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 933−935.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

3. TRANSISTOR MOLECULAIRE AVEC UNE SAM COMME CANAL CONDUCTEUR : LE SAMFET

Le travail présenté ici porte sur la réalisation de SAMFETs sur silicium, à base de SAMs constituées de dérivée terthiophène (3T) ou quaterthiophène (4T). Cette étude s'intègre dans le projet MONOFET financé par le ministère (ACI Nano 2002) avec comme coordinateur Gilles Horowitz d'ITODYS Paris.
Ces travaux ont donné lieu à une publication dans Advanced Functional Materials *intitulée* Low-operating-voltage organic transistors made of bifunctional self-assembled monolayers[143]. *Cette publication est insérée sans son supplément à la fin de ce chapitre.*

Le composant de base de l'électronique : le transistor est l'objet de nombreuses recherches pour développer son pendant moléculaire. La réalisation de transistors moléculaires demeure le défi principal dans le domaine de l'électronique moléculaire. Mais jusqu'à maintenant, il a défié les efforts expérimentaux. Quelques résultats encourageants de modulation du courant drain-source en fonction de la tension de grille et à l'échelle de la molécule sont toutefois à mentionner. L'approche pour former les trois contacts électriques est basée par exemple sur des jonctions brisées par STM avec une grille électrochimique[144] ou par nanogap formé par électro-migration de l'or avec comme grille le substrat d'aluminium et comme canal une molécule unique d'alkyldithiol[77].

Ces approches basées sur une molécule unique demeurent complexes expérimentalement à mettre en œuvre. Pour contourner ce problème, l'utilisation de SAM comme canal conducteur au lieu de la molécule unique permet de réaliser plus simplement ce type de composant. Ces transistors sont appelés *Self Assembled Monolayer Field Effect Transistor* ou SAMFET. Dans ce composant, la SAM est greffée sur un diélectrique (SiO_2 ou Al_2O_3) qui sert d'isolant de grille pour le transistor. Ce composant n'est pas à proprement parler moléculaire car l'isolant demeure minéral ; il est plus juste de parler de transistor hybride moléculaire-silicium.

Nous avons dans ce projet exploité l'approche par *top contact*, avec des SAMs de 3T synthétisées en 3 étapes chimiques. La présentation de ce travail s'articule autour de cinq parties : tout d'abord la synthèse des SAMs et la fabrication des transistors SAMFETs, puis la caractérisation électrique des SAMFETs, la comparaison entre les deux approches *top contact* et *bottom contact*, ensuite une discussion sur l'évolution des SAMFETs depuis ces travaux ; et pour finir l'article présentant ces résultats dans le journal *Advanced Functional Material* est ajouté en fin de ce chapitre.

3.1 Réalisation des SAMFETs par *top contact*

La fabrication repose sur une technologie hybride basée sur l'intégration de SAMs organiques dans un procédé technologique standard. Lors de ce procédé, nous avons intégré la SAM avant la dernière étape technologique, pour minimiser l'exposition des molécules organiques aux agressions chimiques (développeur, résine et solvants) et également physiques (faisceau d'électrons) qui peuvent altérer la qualité de la SAM.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

3.1.1 Synthèse de la SAM formant le canal conducteur

Notre approche pour synthétiser la SAM formant le canal conducteur du SAMFET repose sur une synthèse en 3 étapes décrite par ailleurs[147;148;149]. Cette synthèse est présentée succinctement à la Figure 21. La première étape, la salinisation, forme la SAM terminée vinyle d'une épaisseur mesurée par ellipsométrie de 1,55±0,05nm. Cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue expérimentalement de 1,73nm par *Wasserman et al.*[150] avec des chaines saturées. La comparaison de cette épaisseur de SAM avec la longueur de la molécule greffée (1,7nm selon MOPAC intégré dans la suite ChemOffice 6) permet d'estimer l'angle d'inclinaison de la molécule par rapport à la normale de la surface d'environ 20 à 28°. Cette valeur d'angle demeure standard pour ce type de système à base de trichlorosilane[151]. La qualité de la SAM est confirmée également par la valeur d'angle de contact à l'eau de 99±2° mesurée sur la SAM en accord avec de précédents résultats obtenus dans le groupe[152;149].

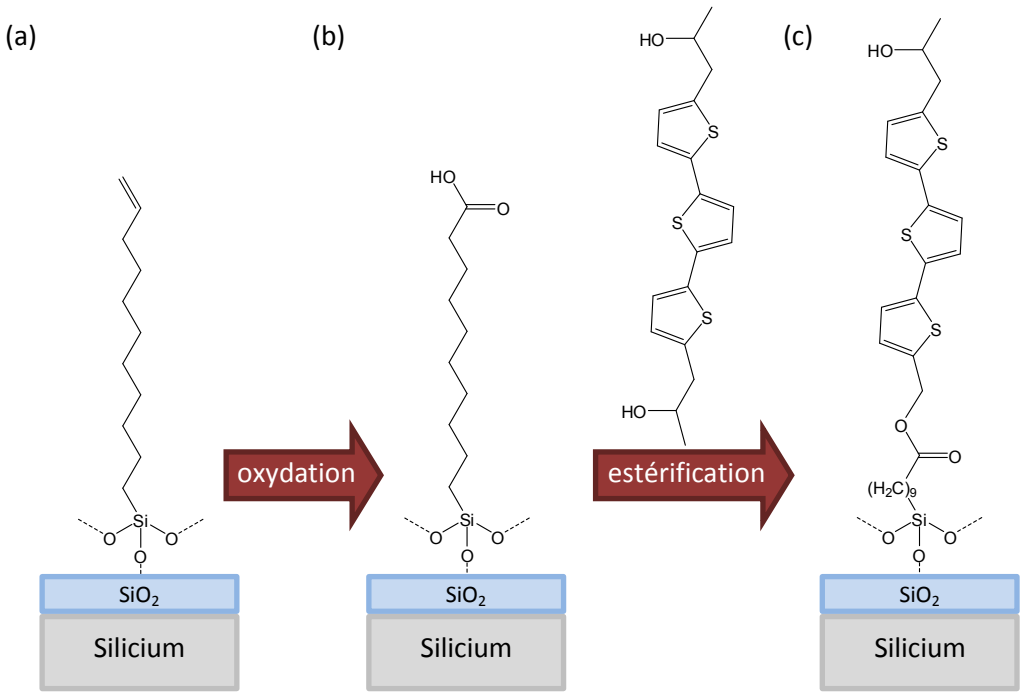


Figure 21 : Synthèse en 3 étapes chimiques pour former le canal conducteur des SAMFETs : (a) Formation par auto-assemblage d'une SAM de 10-undecenyl trichlorosilane ($SiCl_3$-$(CH_2)_9$-$CH=CH_2$ 97% de chez ABCR) ; (b) Transformation de la fonction vinyle (-$CH=CH_2$) en acide carboxylique (-COOH) sous l'effet d'une solution d'oxydante ($KMnO_4$, $NaIO_4$ et K_2CO_3) ; (c) Greffage par estérification du groupement π (bis-(5,5''-(2-hydroxy2-methylethyl))-2,2' :5',2''-tertiophene synthétisé par François Tran Van et Claude Chevrot de l'université de Cergy Pontoise).

Cette SAM terminée vinyle est oxydée pour former la fonction carboxylique (Figure 21b) en présence d'une solution oxydante. Après oxydation, l'épaisseur de la SAM reste sensiblement identique (1,65±0,05nm). Par contre, l'angle de contact à l'eau chute à une valeur de 58±2° causé par la formation de l'acide carboxylique en surface. En supposant que l'angle de contact est nul sur une surface entièrement couverte de COOH, le rendement de la réaction d'oxydation peut être estimé à 60±5%[149].

Après estérification, le groupement π (bis-(5,5''-(2-hydroxy2-methylethyl))-2,2' :5',2''-tertiophène) vient se fixer sur la fonction acide carboxylique de la SAM (voir Figure 21c). L'épaisseur de la SAM augmente à des valeurs comprises entre 2,1±0,1 et 2,6±0,1 nm selon

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

les zones du substrat de silicium de 3 pouces. Cette augmentation comprise entre 0,45 et 0,95nm demeure faible au regard de la longueur du groupement π greffé, autour de 1,7nm (selon l'optimisation MOPAC). A partir de ces mesures, nous déduisons que le groupement π greffé forme un angle avec la normale de la surface compris entre 56 et 75° selon les zones du substrat. L'angle de contact à l'eau remonte après estérification à 76° reflétant la présence de cycles carbonés[149] à la surface de l'échantillon.

Ces 3 étapes chimiques ont été suivies par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en utilisant un cristal d'ATR (*Attenuated Total Reflexion*) en silicium (voir référence [152] pour plus de détails). La région d'absorbance des méthylènes (Figure 22a) montre la présence des deux pics associés aux méthylènes (CH_2) : le pic antisymétrique et le pic symétrique, localisé respectivement à 2926 et 2856cm^{-1} pour la SAM après silanisation. Ces valeurs de position de pic d'absorbance, bien que élevées comparé à une SAM d'octadécyltrichlorosilane (OTS) bien organisée[151;153;154], sont typiques pour une chaîne de 11 atomes de carbones[152]. Ces positions demeurent approximativement inchangées après oxydation, ce qui témoigne de la conservation de l'organisation de la SAM lors de cette étape chimique. Par contre après estérification, ces pics se décalent respectivement à 2920 et 2858cm^{-1}, ce qui reflète une augmentation du désordre lors du greffage des groupements π. En effet comme constaté plus haut par ellipsométrie, ces groupements composés entre autre de deux méthylènes (CH_2) et de deux méthyles (CH_3), sont couchés sur la surface donc peu denses et peu ordonnés.

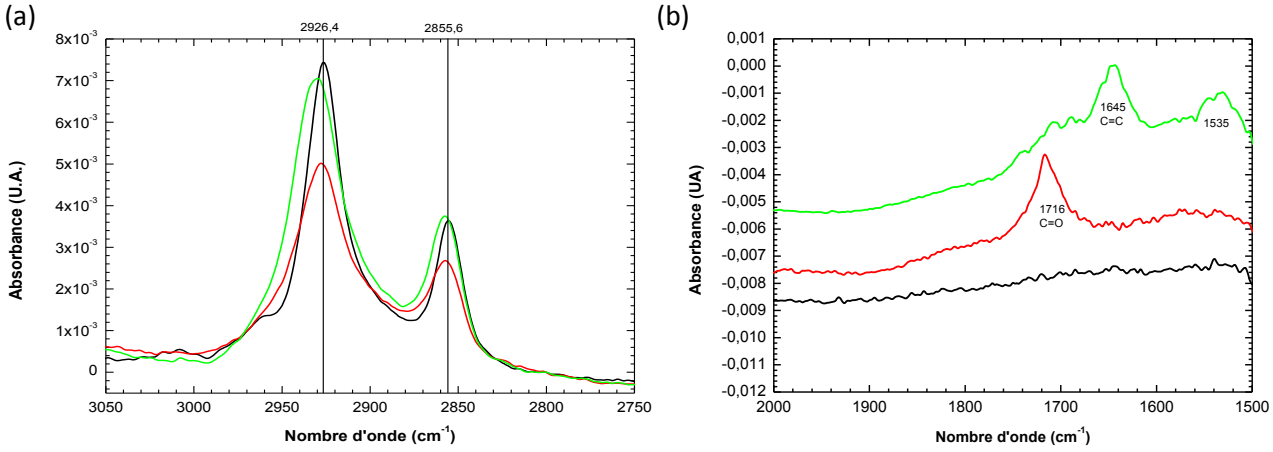


Figure 22 : Spectres infrarouges obtenus par transformée de Fourier (FTIR) en mode *Attenuated Total Reflexion* (ATR) après silanisation (—) ; après l'oxydation (—) et après l'estérification (—). (a) La région d'absorbance des liaisons C-H (3050 à 2750 cm^{-1}) est présentée. (b) La région d'absorbance des doubles liaisons de 2000 à 1500cm^{-1} est présentée.

La région de plus faible nombre d'onde (comprise entre 2000 et 1500 cm^{-1}) nous donne une information complémentaire sur la présence des doubles liaisons carbone pour le suivi des différentes étapes chimiques. Après silanisation le spectre ne laisse paraitre aucun pic. Le pic associé à la double liaison carbone (vinyle C=C) à environ 1651cm^{-1} n'est pas détecté. Par contre après oxydation, le pic acide carboxylique apparait nettement à 1716cm^{-1}, cette position est typiquement celle attendue pour un groupement C=O dans un acide carboxylique (COOH)[155]. Enfin après estérification, ce pic C=O devient moins marqué et plus large, signe de la formation de l'ester. Le groupement π riche en double liaison C=C est

© 2014 Tous droits réservés.

détecté sur le spectre au travers de la présence des pics à 1645 et 1535cm^{-1} propres aux cycles carbonés[152].

3.1.2 Réalisation technologique du SAMFET

La réalisation des SAMFETs dérive de la technologie des électrodes coplanaires décrites au paragraphe 1.2.1.1. Les principales étapes pour la fabrication des SAMFETs sont présentées à la Figure 23. La structure est fabriquée sur un substrat de silicium dégénéré (résistivité d'environ 0.002 Ω.cm) qui sert ici de grille pour le transistor. Ce substrat est ensuite oxydé par LPCVD pour former un oxyde thermique de 10nm, sur lequel nous venons former des surépaisseurs de (2,4 x 0,6mm) de SiO_2 déposé par PECVD, et défini par lift-off après lithographie (Figure 23a). Ces surépaisseurs d'oxyde servent à isoler électriquement les contacts de 100 x 100 µm nécessaires pour adresser le composant par les pointes des micromanipulateurs. Ces contacts ainsi que les reports vers la zone où sera déposé les électrodes nanométriques, sont ensuite formés par lithographie électronique avec un dépôt de Titane/Or (20/200nm) (Figure 23b). Après un nettoyage de la surface du SiO_2 par une attaque piranha (mélange 2/3 H_2SO_4 et 1/3 H_2O_2) et un plasma oxygène (30s à 100W, 0,1 torr et 20 sccm), pour retirer les traces de résines apportées lors des étapes de lithographie, la SAM est greffée selon la méthode en trois étapes chimiques détaillées au paragraphe 3.1.1 (Figure 23c). Pour finir, nous réalisons les électrodes nanométriques par lithographie électronique, puis dépôt de platine (20nm) (Figure 23d). La distance du gap inter électrode L varie entre 16nm et 1µm, et la longueur W des électrodes est ajustée pour avoir un rapport W/L de 100.

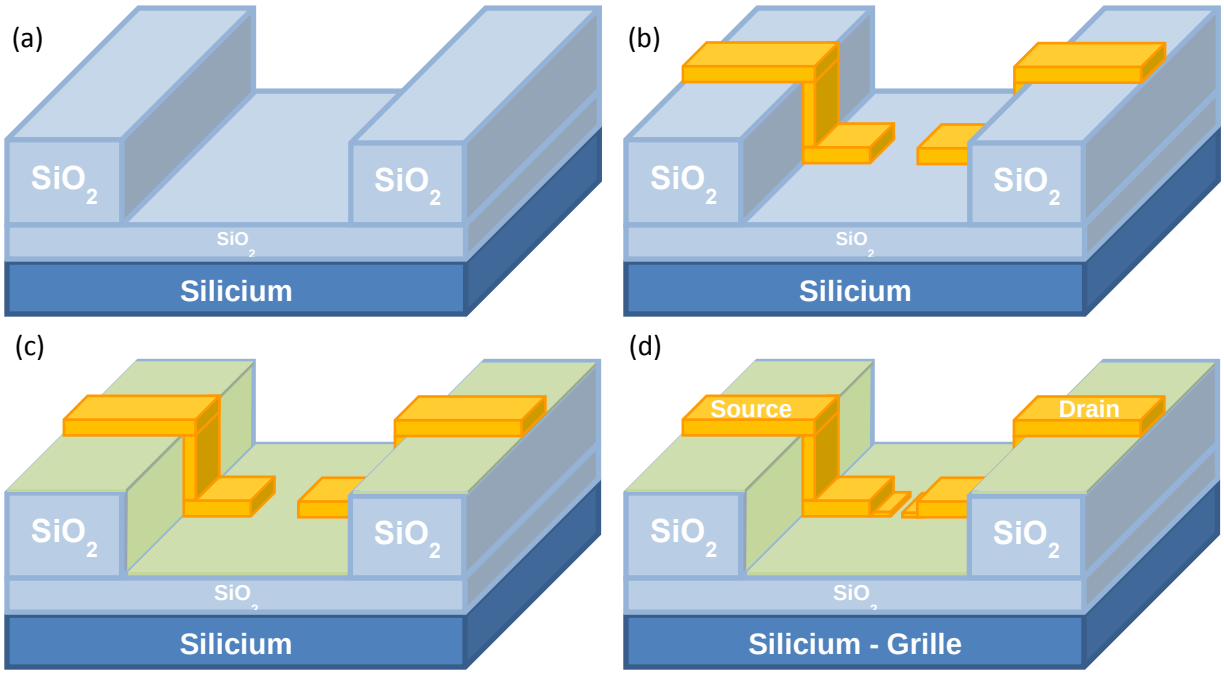


Figure 23 : Principales étapes technologiques pour la fabrication des SAMFETs par *top contact*. Le composant est fabriqué à partir d'un wafer de silicium <100> dopé phosphore (type n) avec une résistivité de 0.001-0.003 Ω.cm (dopage de 2.2-7.4.10^{19} cm^{-3}), puis nous réalisons (a) une croissance d'un oxyde thermique de SiO_2 de 10nm par LPCVD, et dépôt au travers un masque de résine de 200nm de SiO_2 par PECVD ; (b) la formation des reports de contact à cheval sur les deux types d'oxyde. Les contacts pour poser les pointes sont placés sur l'oxyde de 200 nm d'épaisseur; (c) La SAM est déposée sur l'oxyde ; (d) puis nous formons les électrodes espacées de 16 nm à 1 µm par lithographie électronique.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Les images des transistors par microscopies optique et électronique (MEB) à la Figure 24 valident la réalisation technologique présentée avec des électrodes nanométriques pour les plus petits gaps, espacées de 16 nm de longueur de canal pour une largeur de canal de 10µm.

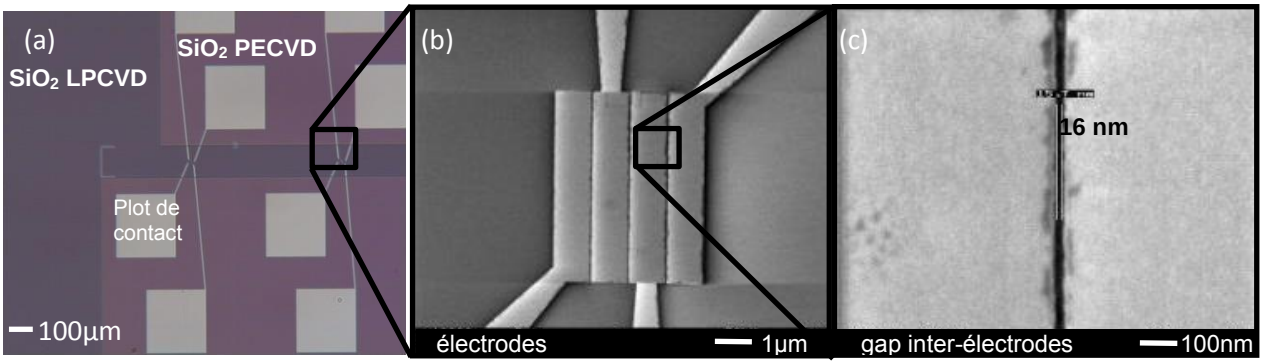


Figure 24 : Images par microscopie des électrodes formées : (a) microscopie optique avec les deux zones d'oxyde LPCVD et PECVD en violet avec les plots de report de contact, (b) zoom au MEB des 4 électrodes formant les 3 transistors, (c) zoom au MEB du GAP inter-électrodes avec la plus petite longueur 16nm.

Cette approche par *top contact* décrite ici, présente l'inconvénient de soumettre la SAM après sa formation à une étape technologique constituée : d'un résinage d'une bicouche COPO et PMMA avec un recuit à 170°C pendant 30 min, une écriture électronique, l'exposition au développeur MIBK (méthylisobutylcétone), une métallisation sous vide et enfin un *lift-off* dans l'acétone. Les SAMs de chaînes d'alkyles sont connues pour leurs stabilités aux solvants, et aux acides[150]. Donc le passage dans les différents solvants (acétone, MIBK) lors du procédé ne doit pas affecter la SAM. De même, le recuit thermique à 170°C reste très inférieur à la température à partir de laquelle nous observons une dégradation des SAMs de chaîne alkyle (environ 350°C pendant 30min[152]). Le faisceau d'électrons peut également modifier, voire dégrader la SAM. Ici nous utilisons une résine positive (la zone insolée correspond à l'emplacement des électrodes) donc la SAM dans le canal conducteur n'est pas soumise au faisceau électronique.

Après la fabrication du SAMFET, l'épaisseur mesurée par ellipsométrie de la SAM est comprise entre 3,1 et 3,3nm. Cette augmentation de 0,5 à 1,2nm par rapport à la SAM après estérification, s'explique par des traces de résine (COPO et PMMA) résiduelles sur la surface. Il est difficile de retirer ces traces uniquement à l'aide de solvants. Un nettoyage plasma O_2 ou UV ozone, plus oxydant, ne parvient pas à différentier la SAM de la résine et détruit également entièrement la SAM. Cependant, la présence de cette fine couche de résine sur la SAM ne parasite pas le fonctionnement du SAMFET. Le PMMA est un bon isolant (résistivité supérieure à $10^{16}\Omega$.cm), il ne contribue pas à la conduction électrique dans le transistor. De plus, cette fine couche contribue à protéger la SAM de l'environnement extérieur (atmosphère). Elle forme une encapsulation du canal conducteur.

3.2 Caractérisation électrique du transistor *top contact*

Les transistors SAMFETs ainsi réalisés ont ensuite été caractérisés électriquement dans une boite à gant *MBRAUN* en atmosphère contrôlée (taux d'H_2O et d'O_2 inférieurs à 0,1 ppm), à l'aide d'un *Semiconductor Parameter Analyzer* 4155C de chez *Agilent* relié à une station sous pointe PM5 de *Süss*.

© 2014 Tous droits réservés.

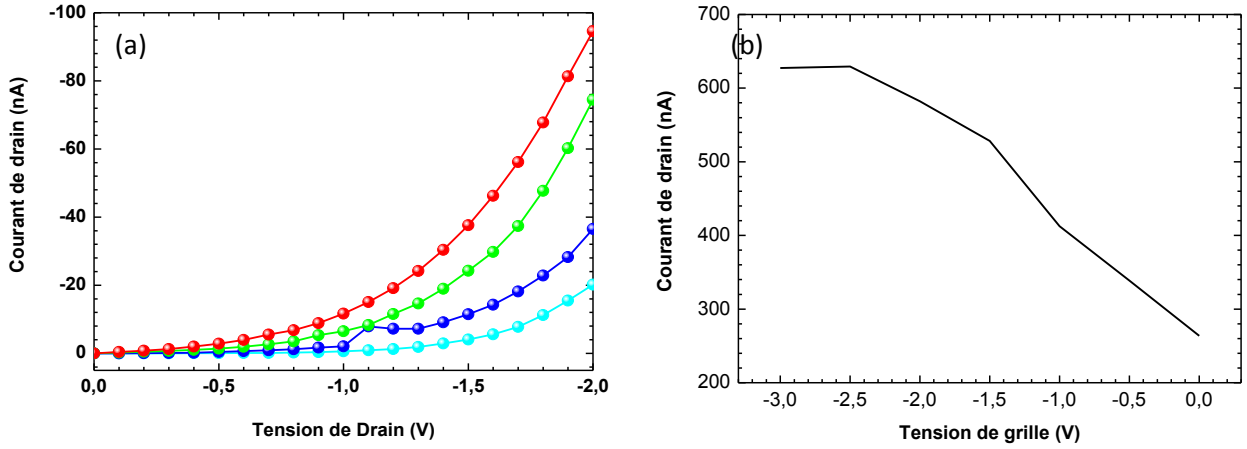


Figure 25 : Caractérisations électriques du SAMFET *top contact* avec des électrodes espacées de 100 nm et longues de 20 µm: (a) Courant de drain en fonction de la tension de drain pour différentes tensions de grille V_G=0V (—), V_G=-1V (—), V_G=-2V (—) et V_G=-3V (—). (b) Courant de drain en fonction de la tension de grille pour la tension de drain fixe V_{DS}=-3V.

Une des meilleures caractéristiques de transistor mesurée présentée à la Figure 25, fait clairement ressortir une modulation du courant drain-source en fonction de la tension de grille. Ici les tensions de fonctionnement du transistor sont très faibles (≤3V) comparées aux transistors organiques où les tensions montent généralement jusqu'à plusieurs dizaines de volts. A partir de ces caractéristiques électriques, nous remontons à une mobilité de $8{,}3.10^{-4}$cm²/Vs et un ratio I_{ON}/I_{OFF} de ~5 pour V_{DS}=-2V et de ~65 pour V_{DS}=-0.5V. Ces caractéristiques sont stables dans le temps. Les mêmes courbes ont en effet été obtenues les jours suivants sur le même composant. Cette modulation du courant n'apparait que pour des tensions de grilles négatives, ce qui indique que seule l'injection de trou est possible dans la SAM. Le transistor réalisé ici est donc de type p.

A titre de comparaison, nous avons effectué en référence les mêmes mesures électriques en boîte à gants, sur des transistors réalisés de manière identiques mais sans l'étape de greffage de la SAM. Les tensions V_{DS} et V_G appliquées étaient également comprises entre -3 et 0V. Pour ces échantillons de référence, le courant drain- source et le courant au travers de la grille étaient toujours inférieurs au pA (en fait la résolution de l'ampèremètre). Ces transistors ne présentent donc pas de courant de fuite élevé dans la structure qui peut parasiter le signal mesuré sur ces SAMFETs.

Il est intéressant de comparer ces mobilités obtenues à celles relevées sur des transistors organiques à effet de champ (OFET) avec des matériaux similaires comme le terthiophène, où la mobilité mesurée reste faible (~10^{-7}cm²/Vs)[156], alors qu'elle est attendue à 4.10^{-3}cm²/Vs théoriquement[157]. Pour les molécules de quaterthiophène plus étudiées dans les OFET, les mobilités observées expérimentalement sont comprises entre 10^{-2} et 10^{-4}cm²/VS[158;159;160;161]. Par ces comparaisons, nous constatons que bien que l'épaisseur du film conducteur constituant le canal du transistor soit plus faible que les OFETs (ici elle est inférieure au nm), un effet de champ est observable. Cela montre que la conduction électronique dans le canal s'effectue par les premières épaisseurs de matériaux placées sur le diélectrique de grille.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Il faut noter que le rendement de fabrication est faible pour ces transistors *top contact* : nous avons caractérisé 173 composants. Seulement deux de ces composants (~2%) ont montré clairement un effet de champ. Les échantillons restant se répartissent comme suit :

- pour 88% des échantillons le courant mesuré était inférieur au pA comme pour les échantillons de référence
- pour 7% des échantillons les électrodes sont court-circuitées, le courant est très important (~mA à 1V) et linéaire avec la tension. Ce problème provient de l'étape technologique de fabrication des électrodes nanométriques. Il concerne uniquement les plus petites longueurs de canal (<30 nm).
- pour les 3% des échantillons restants le courant drain-source est comparable aux transistors présentant un effet de champ (~nA à 1V), mais ici cet effet demeure très faible.

Ce faible rendement est à attribuer selon nous à la pauvre organisation des groupements 3T à la surface de la SAM lors de l'estérification. L'organisation de ce groupement est de courte portée. C'est pourquoi les SAMFETs qui ont donné les meilleures caractéristiques électriques sont ceux avec des longueurs de canal faibles (<50 nm). Un an après ces travaux, l'équipe de *de Leeuw* du *Philips Research Laboratory* au Pays-Bas a amélioré considérablement cette organisation de la SAM (des 5T dans leur cas) en optimisant la molécule, pour atteindre des longueurs de canal de 40 µm avec une mobilité de 10^{-2}cm²/Vs[162] (voir Tableau 3).

3.3 Comparaison entre les transistors *top contact* et *bottom contact*

Dans le cadre du projet Monofet, nous avons développé deux approches en parallèle : l'une décrite plus haut (l'approche *top contact*) en venant former les électrodes de source et de drain sur la SAM, et la seconde *par bottom contact* où la SAM est greffée après formation des électrodes. Cependant plusieurs points différent entre les deux structures : (*i*) la molécule est différente ; pour la structure *bottom contact* la SAM est terminée par un groupement quaterthiophène (synthétisé par l'équipe de G. Horowitz à l'ITODYS) ; et (*ii*) pour greffer cette molécule l'isolant de grille est constitué ici d'une couche de 100 nm d'alumine pour permettre la réaction avec le groupement acide carboxylique de la molécule à greffer (voir les schémas comparés des deux structures à la Figure 26).

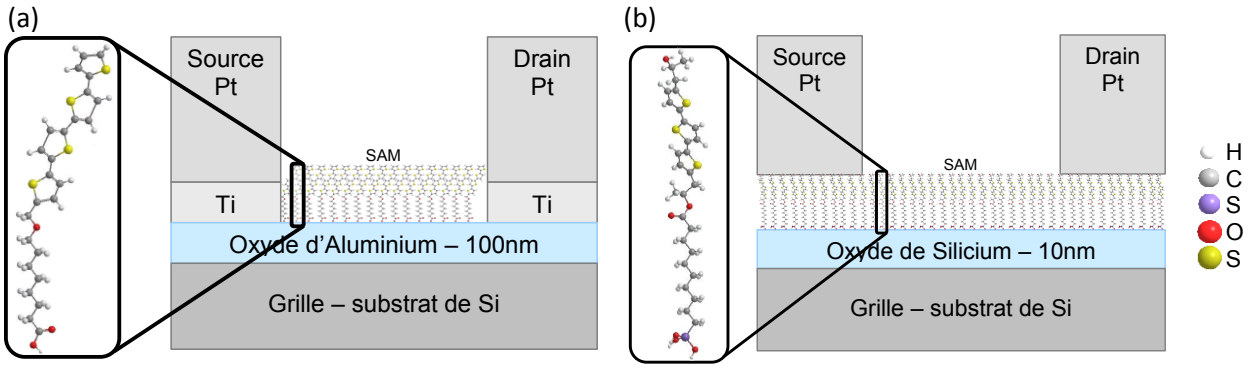


Figure 26 : Présentation schématique des deux structures comparées ici : (a) une structure *bottom contact* avec la SAM à base de quaterthiophène formée après les électrodes, et avec comme isolant de grille 100 nm d'alumine ; (b) une structure *top contact* avec la SAM à base de terthiophène formée avant les électrodes et avec comme isolant de grille 10 nm de SiO2.

Pour la structure *bottom contact*, les électrodes sont réalisées par lithographie comme décrit plus haut à la Figure 23. Avec trois différences tout de même : (*i*) l'étape d'oxydation

© 2014 Tous droits réservés.

thermique du silicium (LPCVD) est remplacée par un dépôt d'alumine réalisé à ITODYS ; (*ii*) les électrodes nanométriques sont réalisées avec une couche d'accroche en titane de 2 nm puis un dépôt de 8 nm de platine ; (*iii*) la SAM est greffée à ITODYS après formation des électrodes nanométriques.

Les caractéristiques électriques mesurées à ITODYS sur ces échantillons par *bottom contact* sont relativement proches de celles mesurées à l'IEMN. Nous avons un transistor de type p avec une injection de trous pour des tensions de grille négatives. La mobilité est ici de $3{,}5.10^{-3}$ cm^2/Vs à V_G=-3V (voir Figure 27). Les rapports I_{ON}/I_{OFF} pour les structures *bottom contact* sont bien meilleurs : I_{ON}/I_{OFF}=1800 ici contre précédemment un I_{ON}/I_{OFF}=65 pour la structure *top contact*.

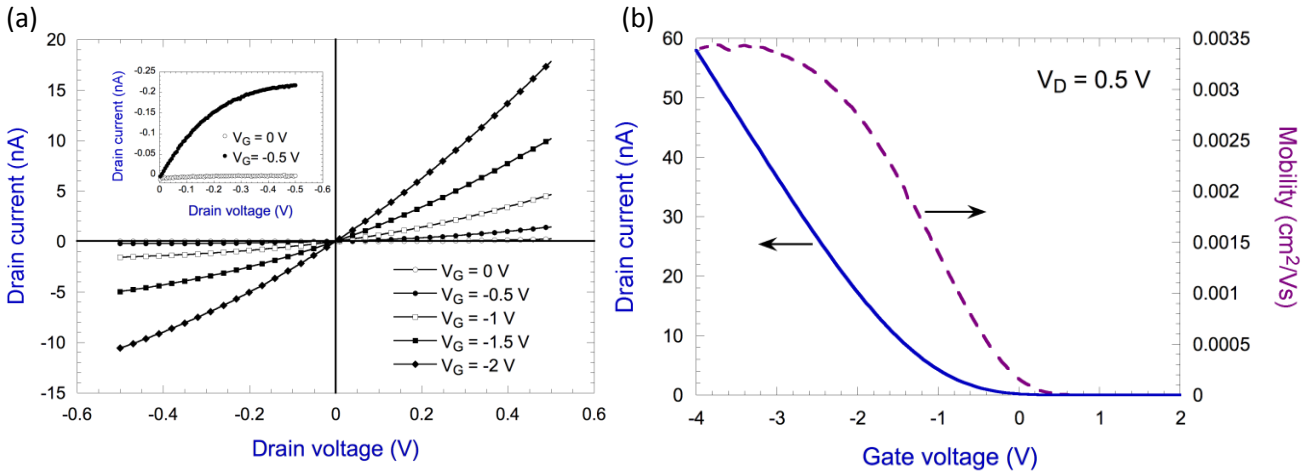


Figure 27 : Caractérisations électriques mesurées sur les transistors de type *bottom contact* sur des électrodes espacées de 60 nm et longues de 10 µm. (a) Courant de drain en fonction de la tension de drain pour différentes tensions de grille V_G varie de 0 à -2V. (b) Courant de drain et mobilité en fonction de la tension de grille pour une tension de drain fixe V_{DS}=0,5V.

Les plus faibles mobilités relevées ici, comparées à celles obtenus sur des OFETs, s'expliquent par la contrainte de l'accroche du groupement sur le substrat qui réduit la densité des groupements et donc les interactions π-π entre molécules. Nous constatons, comme précédemment, une organisation faible des groupements π sur des distances plus courtes que la longueur de canal. Ceci est confirmé par EFM, où nous constatons que les SAMs délocalisent les trous (et pas les électrons) sur des distances de l'ordre de quelques centaines de nm[143]. De plus, le greffage des molécules après la formation des électrodes pose la question de la résistance de contact entre le canal conducteur et les électrodes source et drain. En effet, à l'interface entre la SAM et les électrodes, le greffage des molécules peut être perturbé par la présence des électrodes, et donc réduire la densité de molécules greffées au voisinage des électrodes et augmenter ainsi les résistances de contact.

Pour conclure sur ces deux types de transistors, nous avons montré la réalisation et l'étude de transistors avec une seule monocouche organique comme canal conducteur et avec des longueurs de canal très faibles jusqu'à 50 nm. Les mobilités légèrement plus faibles que celles mesurées sur les OFETs s'expliquent par un *packing* entre groupements dans les SAMs plus faibles que dans les couches organiques déposées par effet Joule ou par tournette. Les résistances de contact contribuent également à une réduction des performances de ces

© 2014 Tous droits réservés.

composants. Cette étude démontre que la réduction du canal conducteur à une simple monocouche organique permet de faire fonctionner le transistor à des tensions très faibles (quelques volts), démontrant la réalisation de composants de faible consommation. De même pour la structure *top down*, nous avons observé que la SAM a bien supportée les étapes de lithographie standard, ce qui ouvre la voie à l'intégration de celle-ci dans des procédés technologiques.

3.4 L'évolution récente des SAMFETs dans la bibliographie

Depuis ces premiers résultats exploratoires sur les SAMFETs, plusieurs travaux ont été réalisés dans ce domaine avec pour objectif d'améliorer la mobilité du transistor, le ratio I_{ON}/I_{OFF}, ainsi que le rendement de fabrication (voir Tableau 3).

Année	Groupement π	Type	Mobilité (cm^2/Vs)	I_{ON}/I_{OFF}	Longueur du canal (µm)	Réf.
2004	tétracène	n	3.10^{-3}	6	0.04	[163]
2007	**3T et 4T**	**n**	**$2,5.10^{-3}$ à 8.10^{-4}**	**5 à $1,8.10^{3}$**	**0,02 à 1**	**[143]**
2008	5T	n	10^{-2}	10^{7}	40	[162]
2011	4T et C60	n et p	10^{-4} à 10^{-5}	10^{3} à 2.10^{4}	1 à 10	[164]
2012	5T	n	$1,1.10^{-6}$ à 8.10^{-6}	10^{2}	12 à 80	[165]
2012	pérylène	n	$1,5.10^{-3}$ $2,5.10^{-4}$	10^{4}	2 à 40	[166]
2013	pérylène	n	10^{-3}	10^{6}	10	[167]
2013	BTBT-C 12 -PA	p	10^{-2}	10^{3}	2 à 100	[168]

Tableau 3 : Listes des SAMFETs réalisés avec l'année de publication, le groupement π de la molécule greffée en SAM, la plage de mobilité mesurée, le ratio I_{ON}/I_{OFF}, la longueur du canal ainsi que la référence du travail.

Sur une décennie, la mobilité des SAMFETs n'a pas clairement augmentée. Elle reste stable autour de 10^{-3}cm/Vs dans les meilleurs dispositifs. L'équipe de *de Leeuw* du *Philips Research Laboratory*, leader dans la réalisation de SAMFETs, obtient ces mobilités plus élevées avec des longueurs de canal comprises entre 40 et 100 µm[166]. Selon ces auteurs, la valeur de la mobilité sature pour des longueurs de canal supérieures à 40 µm, signature selon eux d'une couverture parfaite de la SAM sur ces distances et sans présence de joints de grain dans le canal[166]. A l'inverse une chute exponentielle de la mobilité avec l'augmentation de la longueur du canal comme observée par ailleurs[169], reflète une couverture incomplète de la SAM dans le canal avec la présence de joints de grain responsables de cette chute de la mobilité.

Cette organisation à longue portée permet d'atteindre une bonne fiabilité de fabrication et ainsi connecter jusqu'à 100 SAMFETs pour la réalisation de circuits intégrés : un inverseur[162;166] ou un générateur de code 15-bit[162]. Egalement, il est à noter la démonstration de SAMFETs *dual gate* pour des applications de type biocapteur[170]. De plus, ces SAMFETs et inverseurs ont été transposés récemment sur des substrats flexibles de polynaphtalate d'éthylène (PEN) avec des propriétés identiques à celles observées sur substrats rigides[167]. Toujours sur substrat flexible, des transistors de type p ont été réalisés avec des tensions de fonctionnement faibles (inférieure à 3V).

Plus récemment, un transistor à base de SAM de ferrocène greffée sur une surface d'or par des thiols a été démontré[171]. Une approche technologique originale basée non pas avec des

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

électrodes coplanaires comme dans les exemples précédents, mais avec une structure verticale a été démontrée. Le substrat en or joue le rôle de drain, des nanoparticules d'or sur la SAM permettent le contact électrique pour former la source, et une grille verticale de titane oxydée joue le rôle de grille et d'isolant de grille. Une modulation du courant avec la tension de grille est clairement observée avec des ratios I_{ON}/I_{OFF} ~ 10 pour des tensions de grille faibles comprises entre -0,8V et 0,8V.

L'étape suivante pour améliorer le SAMFET pourra être la réalisation du transistor entièrement moléculaire à l'aide d'un isolant de grille composé d'une SAM de chaine alkyle isolante comme démontré pour les transistors organiques[145;146], et surmontée d'un canal conducteur constituée d'une SAM conductrice (3T ou 4T).

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS

FULL PAPER

DOI: 10.1002/adfm.200600179

Low-Operating-Voltage Organic Transistors Made of Bifunctional Self-Assembled Monolayers**

By *Mohammad Mottaghi*, *Philippe Lang*, *Fernand Rodriguez*, *Anna Rumyantseva*, *Abderrahim Yassar*, *Gilles Horowitz*,* *Stéphane Lenfant*, *Denis Tondelier*, and *Dominique Vuillaume*

Self-assembled monolayers (SAMs) are molecular assemblies that spontaneously form on an appropriate substrate dipped into a solution of an active surfactant in an organic solvent. Organic field-effect transistors are described, built on an SAM made of bifunctional molecules comprising a short alkyl chain linked to an oligothiophene moiety that acts as the active semiconductor. The SAM is deposited on a thin oxide layer (alumina or silica) that serves as a gate insulator. Platinum–titanium source and drain electrodes (either top- or bottom-contact configuration) are patterned by using electron-beam (e-beam) lithography, with a channel length ranging between 20 and 1000 nm. In most cases, ill-defined current–voltage (I–V) curves are recorded, attributed to a poor electrical contact between platinum and the oligothiophene moiety. However, a few devices offer well-defined curves with a clear saturation, thus allowing an estimation of the mobility: 0.0035 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ for quaterthiophene and 8×10^{-4} $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ for terthiophene. In the first case, the on–off ratio reaches 1800 at a gate voltage of –2 V. Interestingly, the device operates at room temperature and very low bias, which may open the way to applications where low consumption is required.

1. Introduction

A recent trend in organic thin-film transistor (OTFT) is the reduction of the size of the device, for both its lateral dimension (source–drain distance) and thickness of the semiconductor and insulator layers. OTFT with a channel length L as short as 30 nm[1,2] and even 10 nm[3] have been reported. Such a reduction opens the way for devices operating at low bias. However, size reduction is hampered by the problem of contact resistance that rapidly limits the performance of the device. Ways of reducing the semiconductor thickness include the use of Langmuir–Blodgett (LB) films[4–6] and self-assembled monolayers (SAMs),[7,8] that is, molecular assemblies that spontaneously form when dipping the substrate into a solution of an active surfactant.[9] SAMs are now largely employed as a primer for the subsequent vapor deposition of the organic semiconductor, either on the insulator[10,11] or on the source and drain electrodes.[12] Much less work has been devoted to the use of SAMs as an active part of the OTFT, either as a gate dielectric[1,13] or as the semiconductor layer itself.[7,8] In the latter case, the current–voltage (I–V) curves did not allow quantitative extraction of the parameters of the device. Again, this can be ascribed to problems with contacts, but other reasons can be put forward, such as the poor long-order organization of the organic monolayer. The latter point is well illustrated by the work by Tulevski et al.,[8] where devices with $L > 60$ nm did not show any increase of the drain current (I_D) upon application of a gate voltage (V_G).

Here, we report on monolayer organic transistors made of bifunctional molecules that comprise a conjugated unit (terthiophene or quaterthiophene) connected to a short alkyl chain. In most cases, the devices showed output characteristics that did not allow clear parameter extraction. However, neat curves were obtained in a few cases, with mobility that fairly compares to that of the corresponding bulk oligothiophene.

2. Results and Discussion

2.1. Fabrication and Characterization of SAMs

Two routes were followed to fabricate the devices. In the first one, the molecule used was 8-methylether-α,α'-quaterthiophene-neoctanoic acid (4T-MEOA), which comprises a short fatty acid group linked to a conjugated quaterthiophene (4T) moiety. The carboxylic acid end group was chosen because of its ability to initiate self-assembly on aluminum oxide.[14] Figure 1 outlines the synthetic pathway followed to obtain the molecule.

[*] Prof. G. Horowitz, M. Mottaghi, Dr. P. Lang, F. Rodriguez, Dr. A. Rumyantseva,[+] Dr. A. Yassar
ITODYS, CNRS-UMR 7086, University Denis-Diderot
1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris (France)
E-mail: horowitz@paris7.jussieu.fr
Dr. S. Lenfant, Dr. D. Tondelier, Dr. D. Vuillaume
IEMN, CNRS-UMR 8520
Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq (France)
[+] Present address: LPICM, École Polytechnique, 91128 Palaiseau, France.

[**] We thank Dr. Hervé Aubin and Mr. Hatem Diaf for the deposition of alumina, Dr. Nordin Felidj and Mrs. Stéphanie Truong for AFM measurements, and the assistance of Mrs. Claude Charvy and Mr. David Clainquart for the mass spectroscopy characterization. We are grateful to François Tran Van and Claude Chevrot for the synthesis of the 3T compound. This work was supported by the French "Ministère délégué à L'Enseignement supérieur et à la Recherche" through contract ACI Nanosciences-Nanotechnology No. 02-2-0155. The IEMN group acknowledges IRCICA for partial financial support

© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

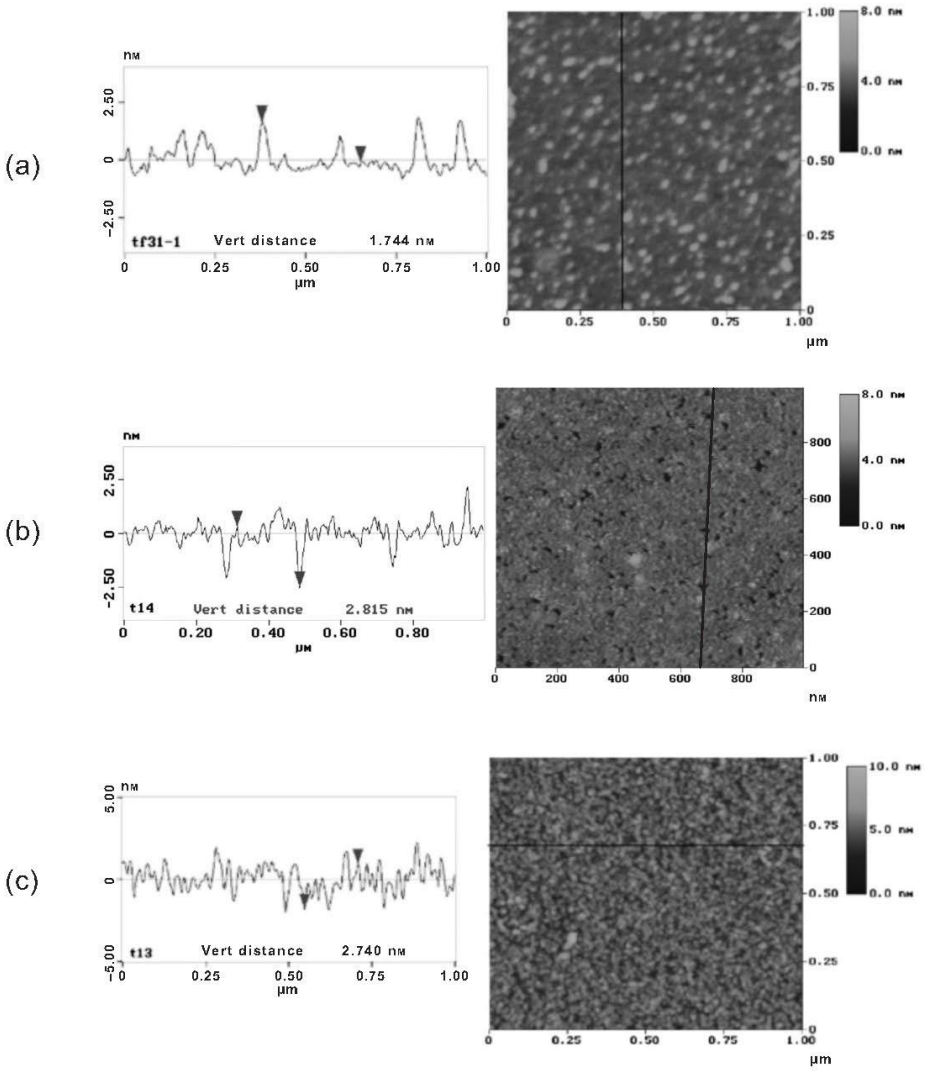


Figure 2. AFM image and profile of 4T-MEOA SAMs grown by dipping the Al_2O_3 substrate in a 4×10^{-4} M solution in benzene after various dipping times: a) 45 s; b) 5 min; and c) 20 min. The root-mean-square (RMS) roughness of the alumina substrate (not shown) was 0.2 nm.

2.2. Preparation of the Transistor Structures

The bottom-contact transistor structures were made before the deposition of the SAM by means of standard electron-beam (e-beam) lithography techniques following a process depicted in Figure 5. The structure was built according to an inverted (bottom-gate, bottom-source–drain contact) geometry on a highly doped p-type silicon wafer that acts as the gate electrode. Aluminum oxide was deposited in a homemade vacuum chamber by bombarding an aluminum target by an oxygen-ion beam, with a thickness in the range (100±25) nm, as measured by ellipsometry.

The platinum source and drain electrodes were formed by e-beam lithography in a poly(methyl methacrylate) (PMMA) resist. Metal (Ti/Pt; 2 nm:8 nm) was deposited using an e-beam evaporator in high vacuum followed by lift-off in acetone (Fig. 5b). The drawn channel length L varied between 50 nm and 1 µm, and its width W between 5 and 100 µm (with a constant W/L ratio of 100).

The next step was to produce large patterns (2400 µm × 600 µm) of silicon dioxide by plasma-enhanced chemical vapor deposition (CVD) to electrically insulate the contacts to be used with the probe station (Fig. 5c); the large contacts (Ti/Pt; 20 nm:200 nm) were patterned by e-beam lithography and deposited using an e-beam evaporator in high vacuum (Fig. 5d).

Optical and scanning electron microscopy (SEM) images of the final structure are displayed in Figure 6. The global (optical

 © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

© 2014 Tous droits réservés.

FULL PAPER

ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS

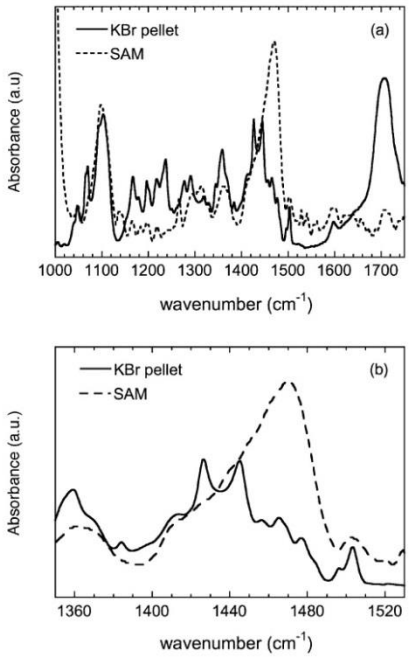


Figure 3. a) PMIRRAS spectrum of a 4T-MEOA SAM (dotted line) and IR spectrum of 4T-MEOA as a KBr pellet (solid line). b) Expansion of the spectrum in (a).

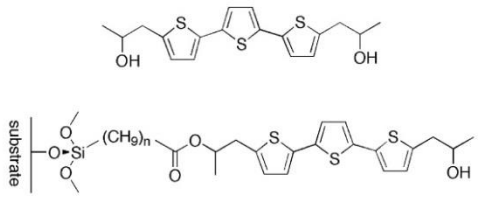


Figure 4. Chemical reactions involved in the fabrication of two-step SAMs.

microscope) view (Fig. 6a) shows the large contacts (200 µm × 200 µm) electrically isolated from the substrate (silicon covered with alumina) by the plasma silicon oxide. SEM images of the source–drain electrodes are shown in Figure 6b. The smallest interelectrode gap (15.7 nm) is magnified in Figure 6c. The reduced length compared to the drawn L (50 nm in this case) is attributed to the inhomogeneous thickness of the aluminum oxide. It is worth pointing out that, owing to the size of the well-ordered domains in the SAM (ca. 25 µm, see above), the number of domain boundaries along the path from source to drain does not exceed three.

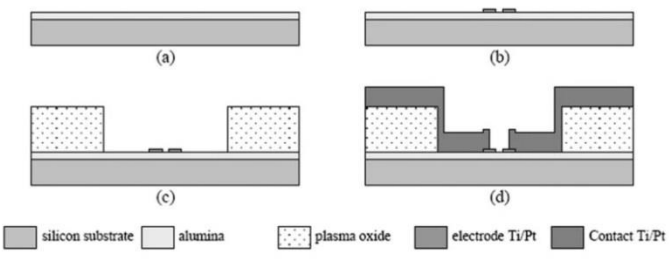


Figure 5. Main steps for source- and drain-contact fabrication. The structures were prepared on boron-doped Si wafers. a) Aluminum oxide deposition; b) e-beam lithography and lift-off of the source–drain electrodes; c) deposition of thick plasma CVD SiO_2; and d) e-beam lithography and lift-off of the large contacts for the probe station.

For the SAMs made with the two-step procedure, we used a top-contact structure with the same source and drain patterns as above. In this case, the gate dielectric was thermally grown silicon dioxide (10 nm thick), which allowed us to use SAMs based on trichlorosilanes. Trichlorosilanes are known to be more thermally stable (up to 350–450 °C)[17] than fatty acid SAMs on alumina. This was mandatory to insure that the SAM survives the annealing steps of the e-beam resist (170 °C during 30 min). The fabrication sequence is now (Fig. 5): growth of the 10 nm thick thermal silicon dioxide (Fig. 5a), formation of the large patterns of silicon dioxide (Fig. 5c), deposition of the large contacts (Fig. 5d), formation of the SAM (see above) and e-beam patterning of the source and drain electrodes (Fig. 5b). We confirmed that the SAM was still present after the latter process by measuring its thickness (ellipsometry) outside the channel area.

2.3. Characterization of the Transistors

As a preliminary remark, we note that all attempts with long channel devices ($L \geq 1$ µm) failed, thus confirming that a prerequisite for realizing a working monolayer OTFT is the reduction of the channel length to a size that compares to that of the well-organized domains of the SAM. This is in agreement with results reported by Tulevski et al.[8]

All the bottom-contact transistors were measured in ambient conditions. Out of the 25 fabricated devices, most of them did not give any signal. Four devices resulted in an output characteristic like that displayed in Figure 7. In all circumstances, the amplification was only obtained with negative gate bias, thus indicating that only injection of holes could be achieved. The nonlinearity of the current–voltage curves and absence of saturation are attributed to the poor quality of the contacts.

On two occasions, neat output and transfer characteristics as shown in Figure 8 have been recorded. We note that even in this case, the device had a tendency to degrade within a few hours once it was put into contact with air. This behavior has not been studied in more details. A tentative explanation is that in a monolayer device, the channel is in direct contact with air, which is at variance with conventional thin-film transistors where the channel is more or less protected by the thicker semiconductor film.

The following remarks can be made on the output characteristics in Figure 8a: The measurements were carried out over a restricted drain voltage V_D range (±0.5 V) because of leaks that appeared at higher V_D, presumably because of irregularities in the distance between source and drain, which could originate from the above-mentioned problem of electro-

© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

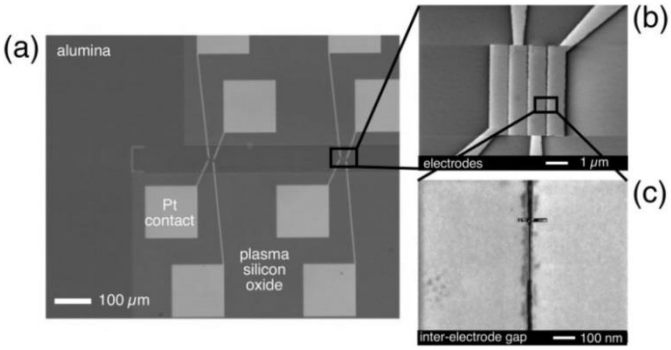


Figure 6. a) Optical microscopy image of the transistor. b) Scanning electron microscopy image of the source–drain region. c) Magnification of the shortest source–drain interelectrode spacing (ca. 16 nm).

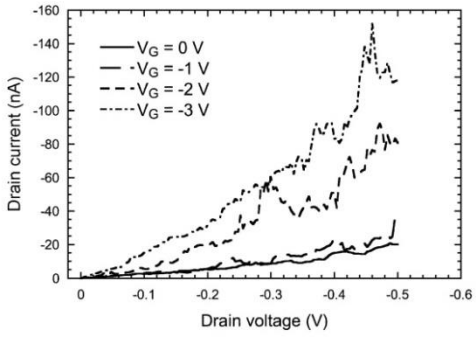


Figure 7. Output characteristic of a typical $Si/Al_2O_3/Pt/SAM$ transistor. The channel length is 20 nm, the channel width is 5 μm, and the gate dielectric capacitance 75 nF cm^{-2}.

migration. The mean current at zero bias is 8 pA, indicative of very low leakage through the insulator. In addition, the *I–V* curves are almost perfect straight lines close to the origin, providing evidence that the contact resistance is purely ohmic (i.e., it does not depend on the drain voltage); note that this does not necessarily imply that the contact resistance is negligible. Because of the limited range of the drain voltage, saturation is not reached in most of the curves. However, the enlarged view of the curve at $V_G = -0.5$ V displayed in the inset clearly shows saturation in this case. The curves in the inset also provide evidence that the device satisfactorily operates at drain and gate voltages as low as 0.5 V with an on–off ratio around 40. At $V_G = -2$ V (and $V_D = -0.5$ V) the on–off ratio attains 1800.

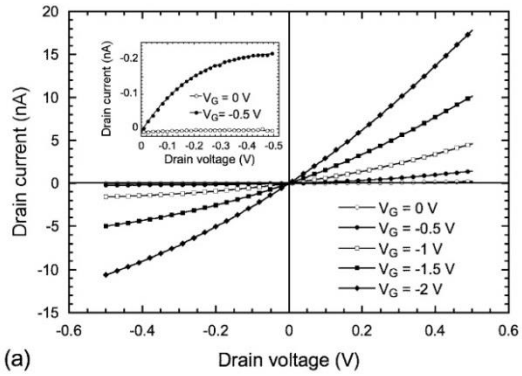
For a p-channel transistor with negligible contact resistance, the output characteristics can be described by the following equation

$$I_D = \frac{W}{L}\mu C_i \left[(V_G - V_T)V_D - \frac{V_D^2}{2}\right] \quad (1)$$

where μ is the mobility, C_i the insulator capacitance, and V_T is the threshold voltage. The mobility can be estimated from the transfer characteristic, Figure 8b, by deriving Equation 1 with respect to V_G.

$$\mu = \frac{L}{W C_i V_D}\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \quad (2)$$

We note that Equation 2 is only valid if μ does not depend on V_G, which appears to be true in all cases except when V_G is below –3 V, where the mobility levels-off at around 0.0035 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$. This number can be compared to mobility found in the literature for parent compounds. In the case of 4T, reported values range between 0.001[18] and 0.01 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.[19] Higher mobility, up to 0.025 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, has been obtained with dihexylquaterthiophene (DH4T), where the 4T molecule is substituted with a hexyl chain at both ends.[20] In all cases, molecules stand upright on the gate insulator, so the reported mobility corresponds to charge transport perpendicular to the



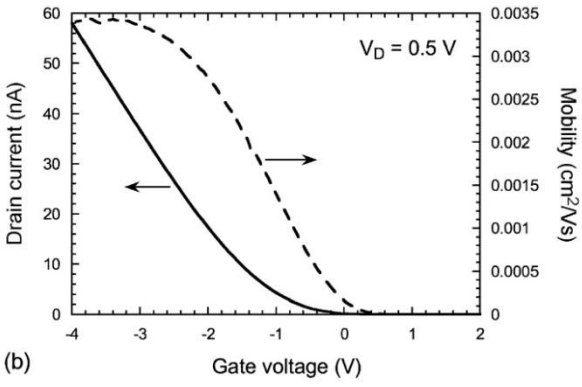


Figure 8. a) Output characteristics of a neat SAM-based transistor for gate voltages ranging between 0 and –2 V. The channel length is 60 nm, the channel width 10 μm, and the capacitance of the insulator 75 nF cm^{-2}. The drain-voltage scan was limited to ±0.5 V because of source–drain leaks occurring at higher voltages. The inset shows the characteristics at $V_G = 0$ and $V_G = -0.5$ V; the curves are restricted to a drain voltage between 0 and –0.5 V, and the axes have been reversed. b) Transfer characteristic of the same device at $V_D = 0.5$ V (left axis). The mobility (right axis) was extracted from the derivative of the I_D–V_G curve.

© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

chains. The mobility in the SAM appears to be slightly lower than that reported for both the unsubstituted and dihexyl substituted oligomers. A tentative explanation is that the 4T-MEOA molecules are chemically attached to the substrate through the carboxylic acid group, thus inducing less dense packing than that found in vapor deposited films. We note that such a reduction of the mobility is a general rule in short channel OTFTs.[2,3]

For the top-contact transistors, 173 devices were measured in a controlled atmosphere (water and oxygen < 0.1 ppm). Most of the devices (153, or 88 %) did not show any signal. For 12 devices (7 %) the electrodes were short-circuited, i.e., the *I–V* curves were ohmic with a current of around 1 mA at 1 V (probably because of lithography problems). Only seven samples (4 %) displayed a current of ca. 100 nA and non-ohmic characteristics. Of these seven samples, two samples (1.1 %) clearly showed a field-induced modulation of the drain current as shown in Figure 9. From Equation 2, the maximum mobility for the 3T SAM transistor is estimated around 8×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1} (at $V_G < -2$ V). At $V_D = -2$ V, the on–off ratio approaches 5,

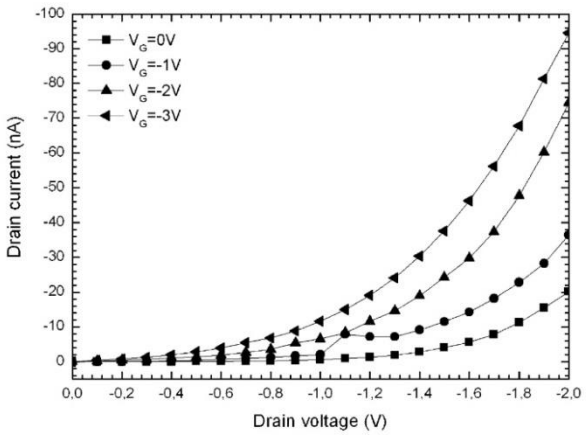


Figure 9. Output characteristics of a top-contact 3T SAM transistor. The channel length is 100 nm and the channel width is 20 µm.

and at $V_D = -0.5$ V it is ca. 65. As expected, the mobility is slightly lower than for the 4T SAM transistor (mobility increases with the length of the oligomer). It is worth pointing out that because to date, no mobility has been reported for vapor deposited 3T films, this number can be regarded as the first one for this oligothiophene.

2.4. Electrostatic Force Microscopy of the SAMs

Additional electrical characterization of 4T-MEOA SAMs was done by electrostatic force microscopy (EFM). Charge carriers were locally injected through the apex of the tip, and the resulting distribution and concentration of injected charges was measured by EFM following a protocol already used for pentacene monolayers and DNA molecules.[21,22] The EFM image and profile (Fig. 10) show that holes are more readily in-

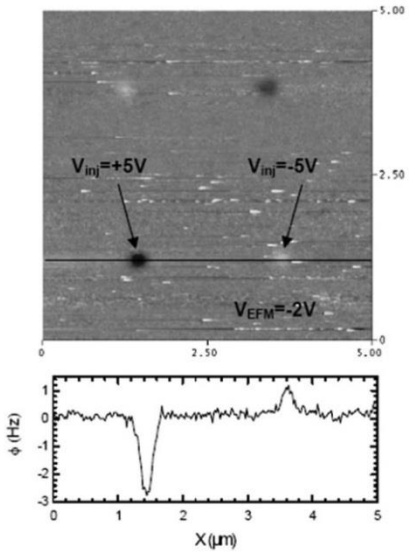


Figure 10. EFM image and profile of charges. Electrons are injected at V_{inj} –5 V and holes at +5 V from the tip gently contacted to the SAM with a typical 2 nN contact force for 2 min. Injection was done twice to check reproducibility. EFM measurements were done at a tip bias $V_{EFM} = -2$ V and a tip-to-surface distance $z = 40$ nm. EFM images are sensitive to the interaction between the charge Q stored in the sample and the capacitive charge at the tip apex. The EFM cantilever frequency shift is either positive or negative, and varies as $Q \times V_{EFM}$. $Q \times V_{EFM} > 0$ (repulsive interaction) corresponds to a positive frequency shift (bright features in the image). By contrast, $Q \times V_{EFM} < 0$ (attractive interaction) corresponds to a negative frequency shift and gives dark features in the image.

jected than electrons (hole-to-electron ratio ca. 2.8). Additionally, injection is isotropic, but holes spread over a larger range (ca. 0.58 µm) than electrons (ca. 0.41 µm). Note that these ranges exceed the spatial resolution of the EFM (ca. 50 nm in our case). A hole-to-electron asymmetry was also observed on a reference alumina sample (no SAM) but with a lower magnitude for both the charge density (hole-to-electron ratio ca. 2) and delocalization length (hole-to-electron ratio ca. 1). These results infer that holes can diffuse into the SAMs over distances of several hundreds of nanometers while electrons cannot, which is in agreement with the p-type field effect in devices with channel length lower than 100 nm. The delocalization length in the SAM is lower than that found in pentacene monolayer (a few micrometers),[22] which also agrees with the lower mobility in 4T-MEOA.

3. Conclusion

We have demonstrated the possibility of making a well-behaved organic transistor where the semiconductor is reduced to a single layer attached to the gate insulator. The failure to do so in some cases, can be attributed to either lack of charge transport in the monolayer, or deficient electrical contact between the semiconductor layer and the source and drain elec-

 © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

trodes. Improvement in charge transport was obtained by reducing the channel length down to a size where the number of defects along the path from source to drain was limited to less then or equal to three. Although a dependable technique to achieve good contacts is still to be found, this result is important because it provides evidence that the poor performance obtained in most cases does not come from inherently poor charge transport or difficulty to inject charges in the single layer. This work also shows that making an organic transistor with a semiconductor film reduced to a single layer is an alternative means to obtain devices that operate at very low voltages.

4. Experimental

4.1. Synthesis of 4T-MEOA

*5-Formyl-2,2′-bithiophene (**1**)*: Phosphorous oxychloride (9.5 mL, 101.8 mmol) was added to a solution of bithiophene (15.1 g, 90.6 mmol) and dimethylformamide (DMF; 8 mL, 101.8 mmol) in 150 mL of 1,2-dichloroethane at 0 °C. The solution was gradually warmed to room temperature and refluxed overnight. After cooling to room temperature, the solution was hydrolyzed with 300 mL of brine solution. It was extracted three times with 100 mL of dichloromethane. The organic phase was washed with water, dried and concentrated under reduced pressure. The residue was separated by chromatography on silica gel using ethyl acetate/hexane (50:50) to yield a light brown solid (16.8 g 93 %). ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 9.86 (s, 1H), 7.66 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 4 Hz, 1H). ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 146.5, 141.7, 135.5 (3C-quarternary (q)), 137.3, 128.3, 127.1, 126.7 (5CH-aromatic (aryl)). MS: m/z = 194 (100), 193 (89), 171 (17), 121 (61).

5-(Trimethylstannyl)-2,2′-bithiophene: In a dried three-necked flask, 8.31 g of 2,2′-bithiophene (50 mmol) was dissolved in 30 mL of distilled THF. The solution was cooled to –78 °C and 20 mL of a solution of BuLi (2.5 M in hexane; 50 mmol) was added dropwise under argon. The mixture was stirred for 30 min and a solution of $(CH_3)_3SnCl$ (10 g, 50.2 mmol, 1.1 eq.) in 30 mL of distilled tetrahydrofuran (THF) was added dropwise under argon. Then the solution is allowed to warm up to room temperature and stirred for 12 h. After hydrolysis with 3 mL of water, the solvent was removed under reduced pressure. The resulting oil was diluted with diethylether (100 mL) and washed with a saturated solution of NaCl (100 mL). The layers are separated, the aqueous layer was washed twice with diethylether (2 × 50 mL) and the combined organic layers were washed again with a saturated solution of NaCl (2 × 50 mL). The organic phase was dried over $MgSO_4$, and the solvent removed under reduced pressure. A distillation under reduced pressure afforded a transparent oil (11.6 g, 70 %). ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.23 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 6.94 (t, J = 3.5 Hz, 1H), 0.33 (s, 9H).

*2-Bromo-5-formyl-2,2′-bithiophene (**2**)*: To a solution of **1** (7 g, 36 mmol) in 125 mL of chloroform was added sodium bicarbonate (3.36 g, 40 mmol), followed by addition of a solution of bromine in chloroform (82.6 mL, 0.51 M, 40 mmol) over 1 h. The reaction mixture was stirred for 12 h at room temperature and filtrated. The filtrate was washed with water, dried, and concentrated. The crude product (9.48 g, 96 %) was used in the next step without purification. ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 9.86 (s, 1H), 7.66 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.04 (t, J = 4 Hz, 1H). MS: m/z 274 (100), 271 (55), 245 (11), 201 (26), 164 (18).

*2-Bromo-5-methylalcohol-2,2′-bithiophene (**3**)*: To a solution of **2** (8.48 g, 30.9 mmol) in 235 mL of THF was added 6 g of $NaBH_4$ (159 mmol). The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature, and the solvent removed under reduced pressure. 200 mL of water was added and the solution was acidified to pH 2 with 6 M HCl at 0 °C. The obtained suspension was filtrated and dried (7.82 g, 92 %). The product was used in the next step without further purification. ^{1}H NMR (200 MHz, deuterated dimethylsulfoxide (d_6-DMSO), ppm): δ 7.19 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 5.56 (t, J = 5.7 Hz, 1OH), 4.60 (d, J = 5.7 Hz, 2H). ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ142.5, 137.9, 136.0, 110.5 (4C-q), 130.6, 126.1, 123.8, 123.6 (4CH-ar), 60.1 ($1CH_2$); MS m/z = 276 (100), 257 (100) 243 (38), 177 (18), 166 (45).

*2-Bromo-2,2′-bithiophene-5-methyletheroctanoic Acid (**4**)*: To a cold solution of NaH (1 g, 24.81 mmol) in 30 mL of DMF, was added dropwise a DMF solution of 8-bromooctanoic acid (2 g, 9 mmol). The reaction was stirred at 0 °C for 30 min, and a DMF solution (30 mL) of **3** (3 g, 10.8 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 48 h, and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in diethyl ether and washed twice with water. The aqueous layer was extracted twice with diethyl ether. The combined aqueous phases were acidified to pH 1 with 6 M HCl at 0 °C and the aqueous phase extracted twice with ethyl acetate. The combined organic phases were dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification on silica gel with a gradient of ethyl acetate/petroleum ether (4:1 to 4:2) afforded a yellow–green powder (1.82 g, 61 %). ^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 6.95 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.87 (2d, J = 3.5 Hz, 2H), 4.61 (s, 2H), 3.48 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.34 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.60 (m, 4H), 1.34 (m, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 179.7, 141.2, 139.0, 135.5, 11.0 (5Cq), 130.5, 126.7, 123.6, 123.4 (4CHar), 70.2, 67.3, 39.9, 29.5, 29.0, 25.9, 24.5 ($8CH_2$); MS m/z 418 (40), 337 (10), 273 (28), 259 (100), 195 (17).

*8-Methylether-α,α′-quaterthiopheneoctanoic Acid (**5**)*: A solution of 5-(trimethylstannyl-2,2′-bithiophene (1.7 g, 5.2 mmol) and **4** (2 g, 4.8 mmol) in 47 mL of DMF was deaerated with argon for 20 min, then 70 mg of bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride was added. The mixture was stirred for 12 h at 90 °C. The DMF was removed under reduced pressure and the resulting brown powder ultrasonically washed in sequence with cyclohexane, diethyl ether, and ethyl acetate to afford a brown powder (1.21 g, 50 %). Gas chromatography–mass spectroscopy showed that the crude product was contaminated with 5 % of α,α′-quaterthiophene formed via Stille homocoupling. Analytically pure 8-methylether-α,α′-quaterthiopheneoctanoic acid was obtained by repeating the purification process. ^{1}H NMR (200 MHz, d_6-DMSO, ppm): δ 7.54 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.29 (m, 4H), 7.21 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 7.11 (t, J = 5.2 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 4.60 (s, 2 H), 3.44 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.18 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.48 (m, 4H), 1.26 (m, 6H). MS m/z: 358 (24), 344 (71), 343 (100).

4.2. Preparation of SAMs

Solutions of 4T-MEOA were prepared in distilled benzene that was purified with alumina balls activated prior to use at 400 °C for 3 h. The preparation of the alumina substrates included cleaning in a homemade UV/ozone cleaner for 30 min, followed by etching in pure sulfuric acid (Merck, 98 %) for 30 s and thorough rinsing in ultrapure water (Elga UHQ II).

Two methods were used to deposit the SAM. The first one consisted of dipping the substrate in the solution immediately after the cleaning process. Under these circumstances, the thickness of the layer was controlled through the dipping time (typically 10–15 min for one monolayer). In the second method, or "calibrated-drop-casting", a droplet that contains the exact amount of molecules needed to deposit the desired number of layers was dropped on the substrate. The substrate is then placed in a tube under saturated pressure of the solvent. The evaporation time (typically 1 h) of the solvent is controlled by the size of the aperture of the tube. Note that the time taken using this method is longer than that taken in the dipping method. The last step consisted of thermal baking (48 h at 50 °C) under argon.

The SAMs were characterized by PMIRRAS. The set up comprised a Nicolet 860 FTIR (Thermo Electron) spectrometer equipped with the commercially available photoelastic modulation (PEM) module including a ZnSe photoelastic modulator.

© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

FULL PAPER

ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS

Characterization of the Transistors: The electrical characterization of the bottom-contact 4T-MEOA transistors was performed under ambient conditions on a Suss-Microtec PM5 manual probe station connected to a Keithley 4200-SCS semiconductor characterization system. For the top-contact devices, the probe station was installed inside a MBRAUN glovebox and connected to an Agilent 4156 semiconductor parameter analyzer.

Received: February 23, 2006
Revised: April 27, 2006
Published online: January 26, 2007

[1] J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1941.
[2] Y. Zhang, J. R. Petta, S. Ambily, Y. Shen, D. C. Ralph, G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1632.
[3] L. Wang, D. Fine, T. Jung, D. Basu, H. von Seggern, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1772.
[4] J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 1157.
[5] L. Aguilhon, J. P. Bourgoin, A. Barraud, P. Hesto, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 1971.
[6] G. F. Xu, Z. A. Bao, J. T. Groves, *Langmuir* **2000**, *16*, 1834.
[7] C. R. Kagan, A. Afzali, R. Martel, L. M. Gignac, P. M. Solomon, A. G. Schrott, B. Ek, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 119.
[8] G. S. Tulevski, Q. Miao, M. Fukuto, R. Abram, B. Ocko, R. Pindak, M. L. Steigerwald, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15 048.
[9] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir–Blodgett to Self-Assembly*, Academic, San Diego, CA **1991**.
[10] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, S. F. Nelson, *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325.
[11] A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 33.
[12] S. H. Kim, J. H. Lee, S. C. Lim, Y. S. Yang, T. Zyung, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **2004**, *43*, 60.
[13] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schuetz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, *Nature* **2004**, *431*, 963.
[14] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, *1*, 45.
[15] P. Lang, R. Hajlaoui, F. Garnier, B. Desbat, T. Buffeteau, G. Horowitz, A. Yassar, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5492.
[16] S. Lenfant, D. Guerin, F. Tran Van, C. Chevrot, S. Palacin, J. P. Bourgoin, O. Bouloussa, F. Rondelez, D. Vuillaume, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13 947.
[17] G. J. Kluth, M. M. Sung, R. Maboudian, *Langmuir* **1997**, *13*, 3775.
[18] W. A. Schoonveld, R. W. Stok, J. W. Weijtmans, J. Vrijmoeth, J. Wildeman, T. M. Klapwijk, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 583.
[19] R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Garnier, A. Arce-Brouchet, L. Laigre, A. El Kassmi, F. Demanze, F. Kouki, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 389.
[20] T. Muck, V. Wagner, U. Bass, M. Leufgen, J. Geurts, L. W. Molenkamp, *Synth. Met.* **2004**, *146*, 317.
[21] T. Heim, T. Melin, D. Deresmes, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2637.
[22] T. Heim, K. Lmimouni, D. Vuillaume, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2145.

© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

4. ETUDE DE JONCTIONS MOLECULAIRES STIMULABLES

Les travaux présentés dans ce chapitre sont le fruit d'une collaboration très riche avec Jean Roncali et Philippe Blanchard du groupe des Systèmes Conjugués Linéaires du laboratoire MOLTECH-Anjou (Université d'Angers). Cette collaboration initiée en 2003 a donné lieu à environ 6 publications dans des journaux à facteur d'impact élevé, ainsi qu'à trois projets (deux financés par l'ANR : OPTOSAM et SYNAPTOR, et un par l'Europe : SYMONE). Ce groupe de chimistes a synthétisé plusieurs molécules composées de groupements conjugués avec au moins une fonction thiol pour la formation de SAMs sur or. Notre rôle sur ces SAMs est d'apporter un complément pour les caractérisations structurales (XPS, FTIR, ellipsométrie, angle de goutte) et surtout d'analyser les propriétés électriques de ces SAMS (par C-AFM et eGaIn).

L'étude de commutateurs moléculaires basés sur l'utilisation de molécules stimulables[172] (notamment par réduction, par la lumière, le pH ou le transfert d'ion) pour basculer la molécule entre deux états (réversiblement ou non), suscite un intérêt croissant, en vue d'utiliser ces molécules dans de futurs composants moléculaires[173;174;175]. Le changement d'état de ces molécules stimulables induit généralement un changement de conductivité de la molécule, phénomène qui peut être exploité pour la réalisation de mémoires ou de capteurs.
Nous exposerons ici deux exemples de jonctions moléculaires stimulables : une par complexation d'ion Pb^{2+} et l'autre par excitation lumineuse, ceci après avoir présenté l'étude du greffage de systèmes π-conjugués sur une surface d'or via une ou deux fonctions thiol.

4.1 Etude du greffage d'oligothiophène par simple ou double fixation sur or

Ce paragraphe reprend les travaux réalisés en collaboration avec le laboratoire MOLTECH-Anjou sur le greffage de dérivés quaterthiophène avec une ou deux chaines alkylethiol. Ces travaux ont été publiés dans la revue Chemistry A European Journal *sous le titre* Structural Control of the Horizontal Double Fixation of Oligothiophenes on Gold[176].

Avant d'aborder les jonctions moléculaires stimulables, nous nous sommes intéressés à la formation de SAMs constituées de molécules π-conjuguées sur une surface d'or. La plupart des travaux en électronique moléculaire utilisent une orientation verticale de la chaine conjuguée pour la réalisation, par exemple, de diode moléculaire[149,177], de transistor à effet de champ (voir références du Tableau 3) ou de commutateurs[178]. Par contre peu de travaux présente une orientation horizontale de la chaîne conjuguée, bien que cette orientation peut être favorable dans certains cas : par exemple pour les moteurs moléculaires[179] ou pour augmenter la génération de photocourant[180].

Le but ici est d'étudier l'interaction de la molécule avec la surface, afin d'analyser l'orientation de cette molécule sur la surface selon le nombre de fonctions thiol contenues dans la molécule. Pour cette étude, nous avons retenu deux molécules présentées à la Figure 28 et synthétisées par le groupe des Systèmes Conjugués Linéaires de l'université d'Angers[176]. Ces deux molécules basées sur un quaterthiophène possèdent un (molécule **1**) ou deux (molécule **2**) chaîne(s) alkanethiol attachée(s) en position β par une liaison sulfure sur le (les) anneau(x) de thiophène externe(s).

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

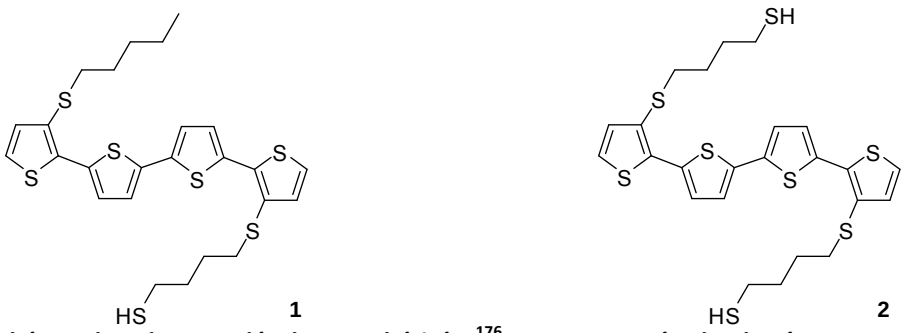


Figure 28 : Schéma des deux molécules synthétisées[176] pour cette étude, basées toute deux sur un quaterthiophène avec un (1) ou deux (2) chaînes alkanethiol attachée(s) en position β par une liaison sulfure sur le (les) anneau(x) de thiophène externe(s).

L'étude par voltammétrie cyclique de la formation des SAMs avec ces molécules dans une solution millimolaire montre que le greffage s'effectue respectivement en 24h et 3h d'immersion pour la molécule **1** et **2**[176]. Par cette méthode, l'aire par molécule sur la surface est estimée respectivement à 41,7Å² et 83,3Å² pour les molécules **1** et **2**. Cependant seules les mesures en voltammétrie cyclique sur les monocouches de **2** demeurent inchangées après sonication de 1 min dans l'acétonitrile, ou après stockage des échantillons d'une semaine sans précaution particulière. Cette meilleure stabilité peut s'expliquer par la double fixation de la molécule sur le substrat.

Ensuite, avec ces molécules des SAMs sont formées sur des surfaces d'or (évaporation par faisceau d'électrons de 10nm de titane et de 200nm d'or sur substrat de silicium puis aplani par un mélange eau régale $HCl/HNO_3/H_2O$ 3 :1 :16, v/v/v, rugosité RMS inférieure à 0,9 nm). Ces substrats sont ensuite plongés dans une solution millimolaire de la molécule à greffer dans le dichlorométhane pendant 3h pour former la SAM de **2** et 72h pour la SAM de **1**. Puis les échantillons sont rincés dans le dichlorométhane sous ultrasons. Ces SAMs sont ensuite caractérisées par ellipsométrie, angle de contact à l'eau et XPS.

L'angle de contact à l'eau déionisée est plus élevé sur la SAM de **1** que sur la SAM de **2**, respectivement de 89±1° et 83±1°. Cette valeur plus élevées pour la molécule monothiol suggère la présence en surface de la chaine alkyle terminée CH_3. En effet, dans la cas d'une SAM de chaînes alkylthiol greffées sur la surface l'angle de contact vaut environ 112[151]. Les épaisseurs de SAMs mesurée par ellipsométrie sont respectivement comprises entre 9,3-11,7Å et 11,8-14,0Å pour la SAM de **1** et de **2**. Ces valeurs sont à comparer avec celles estimées par optimisation de type MOPAC de la structure par le logiciel Chem3D de CambridgeSoft (Figure 29a). Dans le cas d'une double accroche de la molécule sur la surface la hauteur de la molécule avoisine les 13Å, en accord avec la valeur mesurée sur la SAM **2**. Par contre la SAM **1** a une épaisseur mesurée plus faible que celle attendue. De plus l'aire estimée par MOPAC (Figure 29c) correspond à un rectangle de 68,6Å², soit en comparant avec l'aire par molécule obtenue par voltammétrie cyclique, un taux de couverture d'environ 80% pour la SAM **2**. Dans le cas de la SAM **1**, cette aire théorique est plus élevée que celle mesurée (41,7Å²). Cependant la stabilité de cette SAM est limitée selon la mesure par voltammétrie cyclique après sonication ou après stockage.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

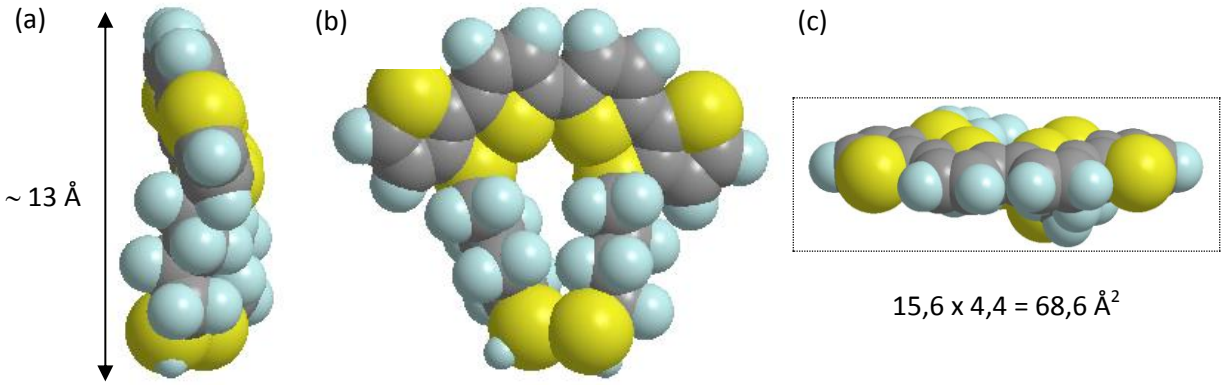


Figure 29 : Structure moléculaire de la molécule (2) dithiol dans le cas d'une double fixation de la molécule avec la surface, optimisée avec le module MOPAC du logiciel Chem3D de CambridgeSoft.

Les deux SAMs caractérisées par XPS ne montrent pas de trace de pollution au solvant (trace de chlore du dichlorométhane). Trois pics sont présents sur le spectre XPS, centrés aux énergies suivantes 284,5eV ; 227,7eV et 163,5eV et respectivement associés à C1s, S2s et S2p. Les ratios des aires de ces pics corrigés du facteur de sensibilité S2s/C1s et S2p/C1S sont respectivement d'environ 0,29 et 0,24 pour les SAMs **1** et **2**. Au regard des structures des molécules, les ratios atomiques attendus sont respectivement de 7/25=0,28 et 8/24=0,33 pour les SAMs **1** et **2**. L'accord est très bon pour la SAM **1** mais légèrement différent pour la SAM **2**. L'analyse de la structure du pic S2p montre que ce pic peut être déconvolué en 4 pics associés à 2 doublets (Figure 30). Chaque doublet correspond à une séparation spin-orbite du niveau S2p, et est constitué d'un pic de haute intensité $S2p_{3/2}$ à base énergie et un pic de basse intensité $S2p_{1/2}$ à plus haute énergie. Ces pics sont séparés de 1,2eV et possèdent un rapport d'aire de 2 :1[181]. La valeur de 161,9eV obtenue pour le pic $S2p_{3/2}$ sur les deux SAMs correspond parfaitement à l'énergie de liaison d'un alkylthiolate sur or[182,183]. Le doublet constitué des deux pics de plus faibles intensité et de plus faibles énergie (161,9 et 163,1eV) correspond donc aux atomes de soufre liés à un atome d'or de la surface, noté respectivement $S2p_{3/2}$-Au et $S2p_{1/2}$-Au (Figure 30). L'autre doublet constitué des deux pics situés à 163,5eV et 164,7eV correspond aux atomes de souffre non lié à l'or, et noté respectivement $S2p_{3/2}$-C et $S2p_{1/2}$-C (Figure 30). La comparaison des aires de ces deux doublets permet d'estimer le ratio nombre d'atome de soufre non lié à l'or sur nombre d'atome de soufre lié à l'or : S-C/S-Au. Ce ratio vaut respectivement 6,0±0,5 et 3,7±0,5 pour les SAMs **1** et **2**. Au regard de la structure de la molécule **1** fixée par une simple attache et la molécule **2** fixée par deux attaches, ce ratio vaut en théorie respectivement 6 et 3. Les valeurs attendues et mesurées demeurent très proches pour la SAM **1**. Pour la SAM **2** la différence peut s'expliquer par une double accroche partielle des molécules constituant la SAM, ces valeurs permettent d'estimer qu'environ 83±12% des molécules sont chimisorbées via les deux fixations thiol sur la surface[176].

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

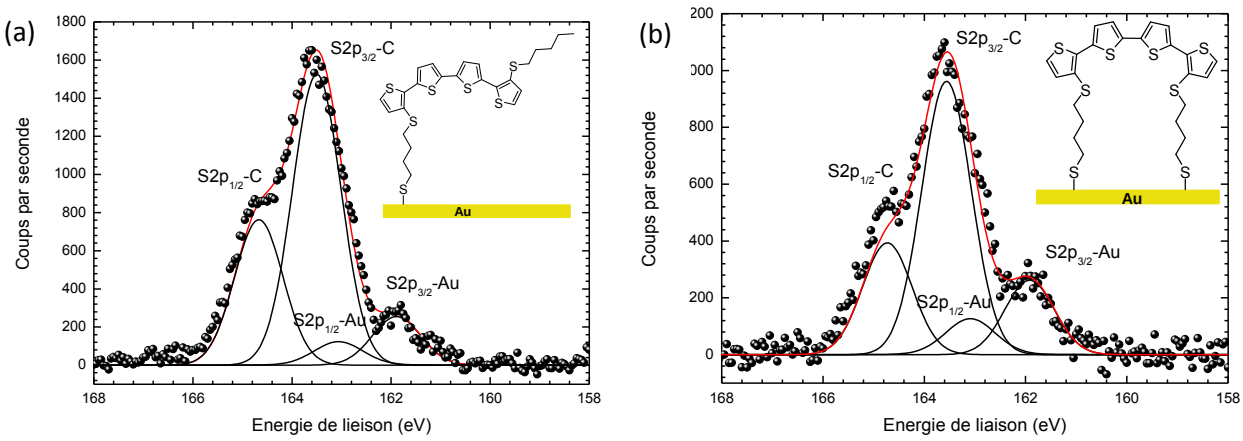
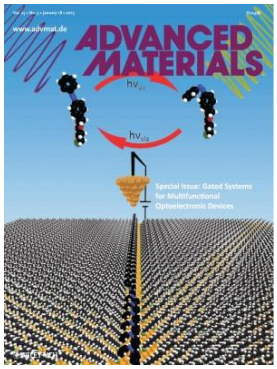


Figure 30 : Spectre XPS haute résolution dans la région du pic S2p (cercles) avec la déconvolution du pic (lignes) en deux doublets (1 doublet pour les atomes de soufre liés à l'or et un autre doublet pour les atomes de soufre non liés à l'or), pour la SAM de molécule 1 (a) et de molécule 2 (b). Pour chaque spectre, est présentée en encart la molécule constituant la SAM avec la surface d'or.

Pour conclure, ces caractérisations structurales de monocouches monothiol et dithiol montrent que la molécule doublement fonctionnalisée se greffe plus rapidement et de manière plus reproductible que la molécule monothiol. Ces caractérisations sont cohérentes entre elles et indique que la molécule dithiol est majoritairement doublement attaché avec la surface, offrant une orientation horizontale de la chaine conjuguée. Pour la molécule monothiol, l'organisation et la densité de molécules greffées sont moins importantes. Cette étude a permis de montrer l'importance de la structure de la molécule constituant la SAM sur son organisation et également de valider les méthodes de caractérisation mis en œuvre sur les SAMs greffées sur surfaces d'or. Ces résultats ouvrent la voie au développement de composants moléculaires ou de capteurs (voir paragraphe 4.2 et 4.3).

4.2 Molécules chimiquement sensibles

Ce paragraphe présente les travaux réalisés toujours en collaboration avec le laboratoire MOLTECH-Anjou, sur le greffage de crown-éther avec deux chaines alkylethiol. Ces travaux ont été publiés dans le numéro spécial intitulé Gated Systems for Multifunctional Optoelectronic Devices *de la revue Advanced Material* Chemistry de janvier 2013. L'article exposant ces travaux est intitulé A Crown-Ether Loop-Derivatized Oligothiophene Doubly Attached on Gold Surface as Cation-Binding Switchable Molecular Junction[184].



Nous présentons ici la formation d'une SAM à partir d'une molécule quaterthiophène dithiol avec une boucle polyéther (voir Figure 31a). Cette boucle polyéther fixée sur l'oligothiophène est capable de capter les cations (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}) et du coup de modifier les propriétés électroniques du système conjugué[185]. De plus, comme démontré au paragraphe 4.1, la chaine conjuguée quaterthiophène bithiol permet d'obtenir une bonne stabilité de la SAM ainsi qu'une orientation horizontale de cette chaîne. De ce fait la boucle polyéther est positionnée en surface favorisant ainsi l'interaction de cette boucle avec le cation à capter, lorsque l'échantillon est plongé dans la solution contenant ce cation. Comme présenté par

© 2014 Tous droits réservés.

ailleurs[185], les propriétés électroniques de cette molécule sont modifiées lors de cette complexation.

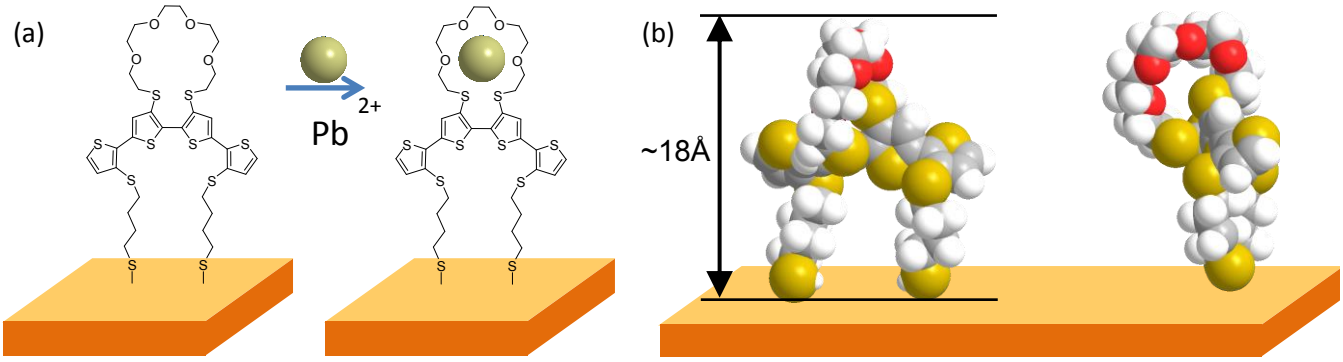


Figure 31 : (a) Représentation du crown-éther quaterthiophène dithiol greffé sur une surface d'or via les deux fonctions thiol avant et après complexation par le cation Pb^{2+}. (b) Représentation en modèle compacte du crown éther avant complexation dans le cas d'une double fixation de la molécule avec la surface, optimisée avec le module MOPAC du logiciel Chem3D de CambridgeSoft.

L'objectif ici est d'étudier les répercussions de cette complexation sur les propriétés électroniques de la jonction moléculaires contenant cette molécule. Pour cela dans un premier temps la fabrication et la caractérisation structurale des SAMs avant et après complexation seront présentées, puis les propriétés électroniques de la jonction moléculaire mesurées par eGaIn et enfin une discussion conclura ce paragraphe.

4.2.1 Fabrication des échantillons et caractérisation structurale

Les surfaces d'or utilisées sont obtenues par évaporation au faisceau d'électrons de 10nm de titane et de 200nm d'or sur un substrat de silicium puis aplanies par un mélange eau régale $HCl/HNO_3/H_2O$ 3 :1 :16, v/v/v. La SAM est ensuite greffée en plongeant le substrat fraichement évaporé dans une solution millimolaire de la molécule dans du dichlorométhane. Après 48h sous atmosphère contrôlé, l'échantillon est retiré de la solution puis rincé au dichlorométhane. Pour la complexation, la SAM est plongée dans une solution de 5mM de $Pb(ClO_4)_2,3H_2O$ dans l'acétonitrile pendant 48h, puis rincée à l'acétonitrile. Ces molécules synthétisées par le groupe des Systèmes Conjugués Linéaires de l'université d'Angers[184] ont été caractérisées par voltammétrie cyclique, puis les SAMs avant et après complexation ont été étudiées par ellipsométrie, angle de contact à l'eau, spectroscopie UV-visible et XPS.

Par voltammétrie cyclique, l'aire par molécule est estimée à environ 167Å² (1.10^{-10}mol.cm^{-2}). Au regard des dimensions de la molécule, cette valeur est compatible avec la formation d'une SAM sur la surface d'or. Puis en présence du cation Pb^{2+} en solution, un déplacement du pic d'oxydation est observé pour chaque cycle enregistré[184]. Ce déplacement du pic témoigne de la sensibilité de la SAM à la présence du cation en solution. Pour les SAMs caractérisées après formation par ellipsométrie, l'épaisseur mesurée de 14±2Å correspond à peu près à la longueur de la molécule déterminée sous MOPAC, où la hauteur de la molécule doublement fixée sur la surface vaut 18Å (Figure 31b), soit un angle d'inclinaison d'environ 39° par rapport à la normale de la surface. L'angle de contact à l'eau mesuré sur la SAM (θ_{H2O}=74±2Å) montre le caractère hydrophile de la surface, cohérent avec la présence de cycles conjugués[149] et de chaînes oxyéthylènes en surface. Après complexation l'angle de

© 2014 Tous droits réservés.

contact reste inchangé (θ_{H2O}=71±2Å) ce qui démontre que l'intégrité de la SAM demeure préservée lors de cette complexation.

La spectroscopie UV-visible en solution de la SAM en présence de cation permet de suivre la complexation de ce cation par la SAM. Les tests réalisés avec différents cations (Li^+, Na^+, Cs^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}) montrent que seul le Pb^{2+} est complexé par le crown éther étudié. Cette complexation s'accompagne d'une augmentation de l'absorption des deux pics à 279 et 380nm du spectre[184].

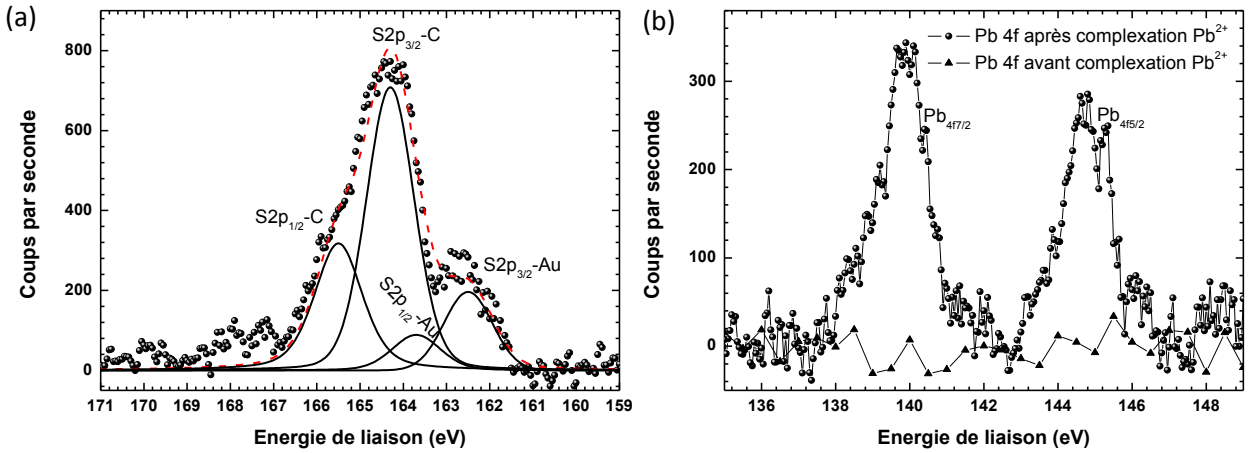


Figure 32 : Spectres XPS dans la région S2p avant complexation par le cation (a) ; et comparaison du spectre XPS dans la région du pic Pb4f avant et après complexation.

Par analyse XPS sur les SAMs, nous observons plusieurs pics attribués aux atomes constituants la SAM : atome de carbone (C1s), oxygène (O1s), soufre (S2s et S2p) et le plomb (Pb4f) après complexation. Le pic du carbone présente deux composantes à 285,5eV et 287eV. La première est attribuée à la liaison C-C[181,186] et la seconde à la liaison C-O[165]. Le ratio expérimental C-C/C-O d'environ 3,3 concorde pleinement avec la valeur attendue de 26/8=3,25. Comme présenté au paragraphe 4.1 le pic S2p peut être déconvolué en 2 doublets (Figure 32a) : le premier doublet constitué des pics à 162,5eV ($S2p_{3/2}$) et 163,7eV ($S2p_{1/2}$) est associé au thiol fixé sur la surface d'or ; et le second doublet avec les pics à 164,3eV ($S2p_{3/2}$) et 165,5eV ($S2p_{1/2}$) est quant à lui associé aux atomes de soufre non fixés sur la surface. La comparaison des ratios des intensités S-C/S-Au expérimentaux (3,8±1) avec ceux attendus pour une double fixation (8/2=4) confirme bien que la majorité des molécules sont doublement greffées sur la surface d'or. Après complexation, nous retrouvons les mêmes pics à des positions inchangés (déplacement inférieur à 0,2eV par rapport à la SAM non complexée). Nous observons toutefois après complexation, la présence de deux pics à 139,8eV et 144,9eV associés au doublet $Pb4f_{7/2,5/2}$ (Figure 32b). Le ratio expérimental Pb/C de 4.10^{-3} permet d'estimer qu'environ 13% des molécules constituant la SAM ont réagi avec un cation Pb^{2+}.

4.2.2 Propriétés électroniques

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées par la technique de contact à la goutte d'eGaIn (voir paragraphe 1.2.2) sur les SAMs avant et après complexation avec le plomb (Figure 33a). Pour les tensions élevées (|V|>2) les courbes sont superposées avant et après complexation. Pour les tensions plus faibles une légère asymétrie est observée après

© 2014 Tous droits réservés.

complexation. Le courant pour les tensions négatives est plus élevé que pour les tensions positives avec un ratio maximum d'environ 9 pour V=1,7V. Dans le cas de la SAM avant complexation et pour des tensions comprises entre -1V et 1V le courant est très faible, et légèrement supérieur à la sensibilité de l'appareil (environ quelques 0,01pA).

Comme présenté au chapitre 2, nous avons appliqué la technique TVS sur les caractéristiques courant-tension mesurées sur ces jonctions (Figure 33b). Les tensions de transition obtenues par cette technique décroissent après complexation : passant de 1,09±0,02V à 0,86±0,04V pour les tensions positives (V_{T+}) et de -1,11±0,02V à -0,52±0,04V pour les tensions négatives (V_{T-}). L'asymétrie observée sur la courbe I-V après complexation se retrouve sur les valeurs de V_T différentes en valeur absolue pour les deux polarités.

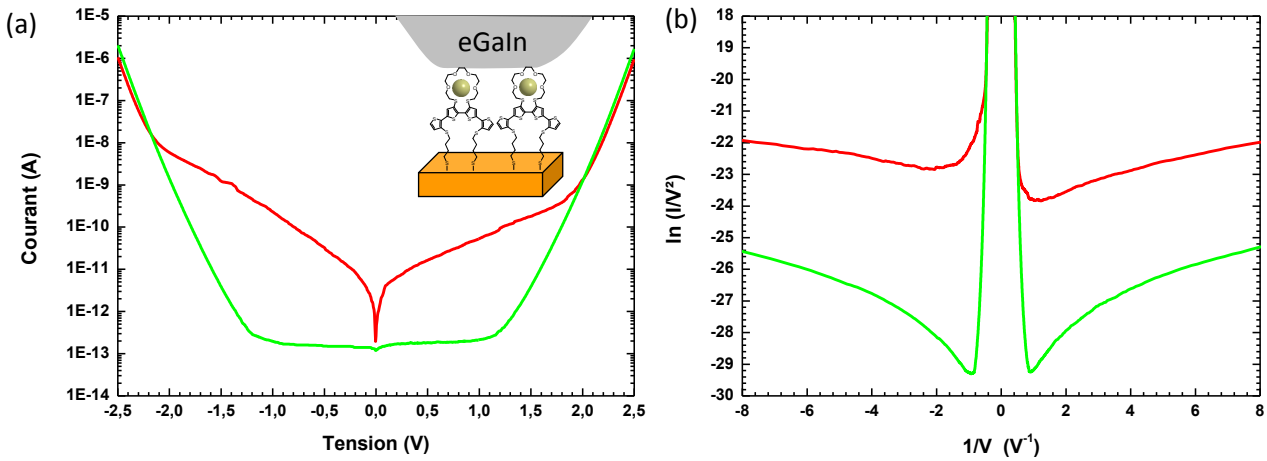


Figure 33 : Caractéristiques électriques typiques Courant-Tension (moyenne de 5 courbes) (a) et TVS (b), mesurées sur les SAMs crown-éther avant (—) et après complexation (—). En encart la jonction après complexation est représentée schématiquement.

A partir des formules de *Bâldea*[124] (équations 1 et 2) présentées au paragraphe 2.3, nous estimons le niveau d'énergie ε_0 correspondant à la différence d'énergie entre l'énergie de Fermi de l'électrode et l'orbitale moléculaire (HOMO ou LUMO) impliquée dans la conduction, et γ le paramètre de symétrie ou d'asymétrie de la jonction avec $-0.5 \leq \gamma \leq +0.5$: $\gamma=0$ pour une jonction symétrique. Par cette approche le niveau d'énergie ε_0 calculé décroit de 0,96eV à 0,56eV lors de la complexation. Le paramètre de symétrie γ est très proche de zéro avant complexation et augmente légèrement à ±0,1 après complexation. Nous retrouvons ici une conséquence de l'asymétrie des caractéristiques courant-tension observées précédemment.

En l'état, nous ne pouvons pas déterminer si la conduction s'effectue par la HOMO ou par la LUMO de la molécule ; la valeur de ε_0 nous renseigne uniquement sur la distance entre le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire et l'énergie de Fermi des électrodes. Donc deux cas sont possibles pour la structure énergétique de la jonction avant et après complexation : soit la conduction s'effectue via la LUMO (Figure 34a) ou soit via la HOMO (Figure 34b).

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

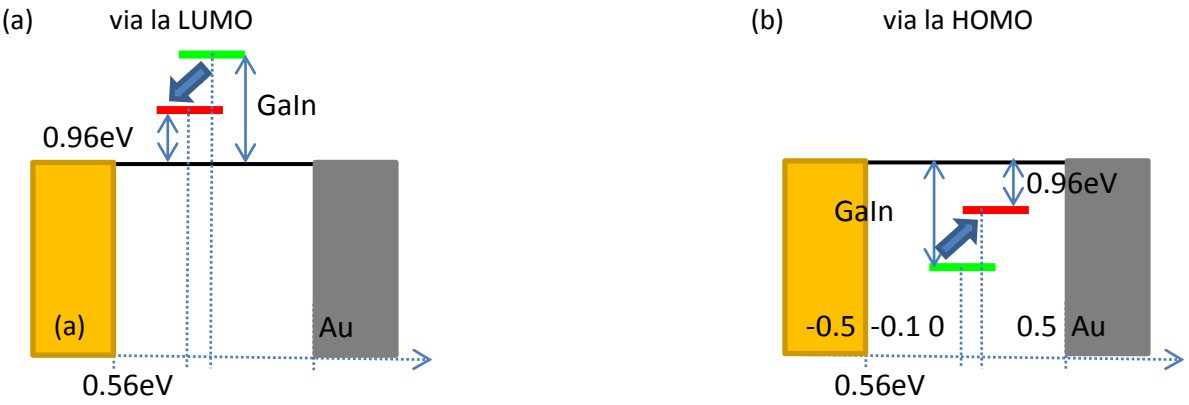


Figure 34 : Diagramme d'énergie de la jonction moléculaire en considérant une conduction par la LUMO (a) ou par la HOMO (b). Le niveau d'énergie de la molécule est représenté pour chaque diagramme avant (—) et après (—) la complexation.

Pour les deux cas, nous voyons que la complexation par le plomb brise légèrement la symétrie du diagramme d'énergie de la jonction moléculaire, ce qui est en fait la conséquence de l'asymétrie observée après complexation sur les caractéristiques IV. De même, le rapprochement du niveau d'énergie moléculaire de l'énergie de Fermi des électrodes après complexation provient de l'augmentation de courant observé après complexation sur les caractéristiques IV.

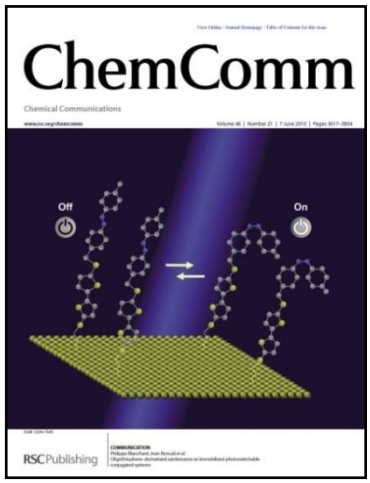
Pour conclure, nous démontrons clairement la complexation par le cation Pb^{2+} d'une SAM de molécules dérivées crown-éther sur une surface d'or. Nous estimons qu'environ un ion est capturé pour 7 ou 8 molécules. Les propriétés électroniques de la SAM sont nettement modifiées lors de cette complexation, avec une augmentation ainsi qu'une asymétrie plus marquée du courant sur la jonction moléculaire.

4.3. Etude de commutateurs moléculaires électro-optiques

Les travaux présentés ici ont été obtenus dans le cadre du projet OPTOSAM (ANR PNANO 2006). Les synthèses des molécules ont été réalisées par nos partenaires du laboratoire MOLTECH-Anjou. Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été publié dans les deux articles suivants :

1. High on-off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems *dans la revue ACS Nano, (2010)[187]. Cette publication est insérée sans son supplément à la fin de ce chapitre.*

2. Oligothiophene-Derivatized Azobenzene as Immobilized Photoswitchable Conjugated Systems *dans* la revue *Chemical Communications (2010)[188]*



Récemment, le photochromisme de molécules déposées sur une surface suscite un intérêt croissant (voir les nombreux articles ou livres de revue[172;173;189;190;191]), pour diverses applications et notamment comme limite ultime de la miniaturisation pour réaliser une fonction au sein d'un composant moléculaire. L'isomérisation réversible par éclairement de la molécule modifie sa géométrie et donc à priori, ses propriétés électroniques. Ainsi la conductance de la molécule peut varier selon l'isomère obtenu après éclairement[192]. Ces

© 2014 Tous droits réservés.

dernières années de nombreux systèmes moléculaires ont démontré une variation de la conductance lors du changement d'isomère par la lumière : par STM sur des SAMs de molécule avec une fonction azobenzène[193;194;195], par jonctions cassées sur des dérivés acétylsulfanylthien[196], par jonctions cassées par STM sur des dérivés dithiényléthène[43] ou azobenzène[44], par C-AFM sur des SAMs à base d'azobenzène greffées sur substrat de silicium hydrogéné[197] ou d'or[198], par contact à la goutte de mercure sur des SAMs à base d'azobenzène[178], ou en fonctionnalisant un réseau 2D de nanoparticules placé entre deux électrodes par un dérivé dithiol diaréléthène[199]. Mais pour tous ces travaux cités, les ratios de conductance mesurés entre les deux isomères *cis* et *trans* demeurent faibles, inférieurs à 10-20. Seul *He et al.* par jonctions cassées par STM sur des dérivés dithiényléthène[43] observent un rapport plus élevé de 131 entre les résistances entre ±0,2V pour les deux isomères. Excepté pour ce dernier exemple, l'interprétation de la variation de conductance repose sur la variation de la longueur de la molécule[178;198] de quelques angstrœms, entre les deux isomères, plutôt qu'à un changement de la structure électronique entre ces mêmes isomères.

Pour augmenter ce ratio de conductance entre isomères et envisager leurs utilisations comme mémoire, il est important de découpler la partie photochromique de la molécule et la surface métallique. C'est dans ce but que nous avons l'étudié un nouveaux commutateur moléculaire (appelé AzBT) à base d'un groupement azobenzène et découplé de la surface d'or par un oligothiophène (bithiophène) et une chaîne de 4 atomes de carbone. Contrairement au système du paragraphe 4.2 ici la chaîne conjuguée est orientée verticalement sur la surface (voir Figure 35) afin que le transport électronique s'effectue le long de cette molécule linéaire. La configuration du groupement azobenzène peut être changée par irradiation optique. La molécule passe d'une configuration *trans* à *cis* par irradiation à la lumière UV (360nm), et réversiblement de *cis* à *trans* par une lumière bleue à 360nm. La molécule étudiée sera appelée par la suite AzBT (pour *azobenzene-bithiophene derivative*).

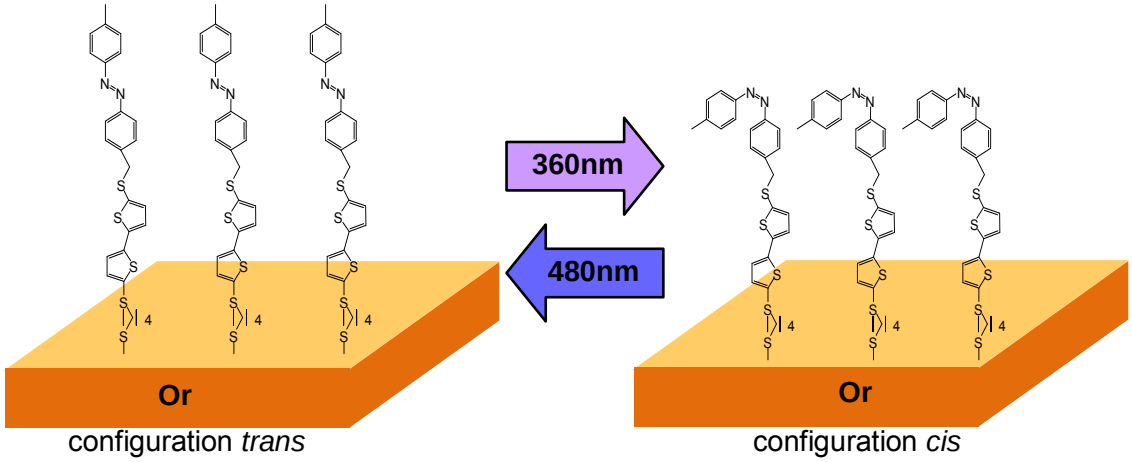


Figure 35 : Schéma de principe du changement de conformation sous éclairement de la SAM avec un groupement photochrome azobenzène inclus dans les molécules (appelé AzBT) greffées sur substrat d'or. Après irradiation en UV (360 nm) la molécule passe en configuration *cis* et après irradiation dans le bleu (480 nm) en configuration *trans*.

Dans cette partie, tout d'abord nous détaillerons la réalisation et la caractérisation des SAMs d'AzBT, puis nous regardons les propriétés de transport électronique à l'échelle

© 2014 Tous droits réservés.

nanométrique par C-AFM et à l'échelle micrométrique par contact à la goutte d'eGaIn. Enfin nous discuterons sur l'interprétation à donner à ces conductances mesurées.

4.3.1. Synthèse et caractérisation structurale des SAMs d'AzBT

La molécule d'AzBT étudiée ici, a été synthétisée et caractérisée en solution par spectroscopie UV-visible et voltammétrie cyclique[188] au laboratoire MOLTECH-Anjou. L'irradiation par UV de la molécule d'AzBT peut être suivie en solution dans le dichlorométhane par spectroscopie. Cette étude montre une décroissance et un élargissement du pic d'absorbance à 342nm accompagné d'une augmentation de l'absorbance dans la région 400-450nm. L'apparition de deux points isobestiques à 297 et 380nm témoigne de la présence de deux espèces chimiques en équilibre. Par voltammétrie cyclique, l'aire occupée par molécule en étudiant la réponse de la SAM à différentes vitesses de balayage est estimée à 42Å² (4.10^{-10}mol.cm^{-2}). Cette valeur correspond bien à la formation d'une SAM dense.

Les surfaces d'or utilisées pour former les SAMs sont obtenues par évaporation au faisceau d'électrons de 10nm de titane et de 200nm d'or sur un substrat de silicium propre puis aplani par un mélange eau régale $HCl/HNO_3/H_2O$ 3 :1 :16, v/v/v. La SAM est ensuite greffée en plongeant le substrat fraichement préparé dans une solution millimolaire dans du dichlorométhane de la molécule d'AzBT. Après 72h stocké sous atmosphère contrôlée, l'échantillon est retiré de la solution puis rincé au dichlorométhane sous ultrasons pendant 5 minutes.

Les SAMS greffées ont été analysées également par angle de contact à l'eau, mesure d'épaisseur par ellipsométrie et par XPS. Après formation des SAMs, l'angle de contact de 94±2° mesuré témoigne d'une surface hydrophobe compatible avec la présence à la surface de la SAM du groupement méthyle terminant la molécule d'AzBT. L'épaisseur de 27±1Å après greffage montre une bonne densité de molécules au sein de la SAM. En effet, cette valeur est très proche de la longueur calculée par MOPAC (~26Å en configuration *cis* et ~31Å en *trans*). Nous avons suivi l'effet sur ces deux valeurs de l'irradiation par UV puis par lumière bleue en répétant trois fois ce cycle (voir Figure 36). Après irradiation UV pendant 90 minutes (formation de l'isomère *cis*) l'angle de contact diminue à ~92° et reviens à des valeurs plus élevées après irradiation bleue ~98° (isomère *trans*) (Figure 36a). Cet effet, reproductible sur les 3 cycles réalisés, s'explique par la présence plus marquée du groupement méthyle en surface pour l'isomère *trans* et par la variation de dipôle entre les deux isomères (μ_{cis}=4,9D et μ_{trans}=1,8D selon MOPAC). Cette valeur de variation d'angle de contact $\Delta\theta$=6±2° entre les deux isomères d'un dérivé azobenzène déposé en SAM se retrouve dans d'autres travaux[200;201]. Nous retrouvons également une variation de l'épaisseur de la SAM avec l'isomère sur trois cycles (Figure 36b). L'épaisseur mesurée est de ~25Å pour l'isomère *cis* et de ~30Å pour l'isomère *trans*. Ces valeurs sont très proches des longueurs des isomères déterminées par MOPAC données plus haut.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

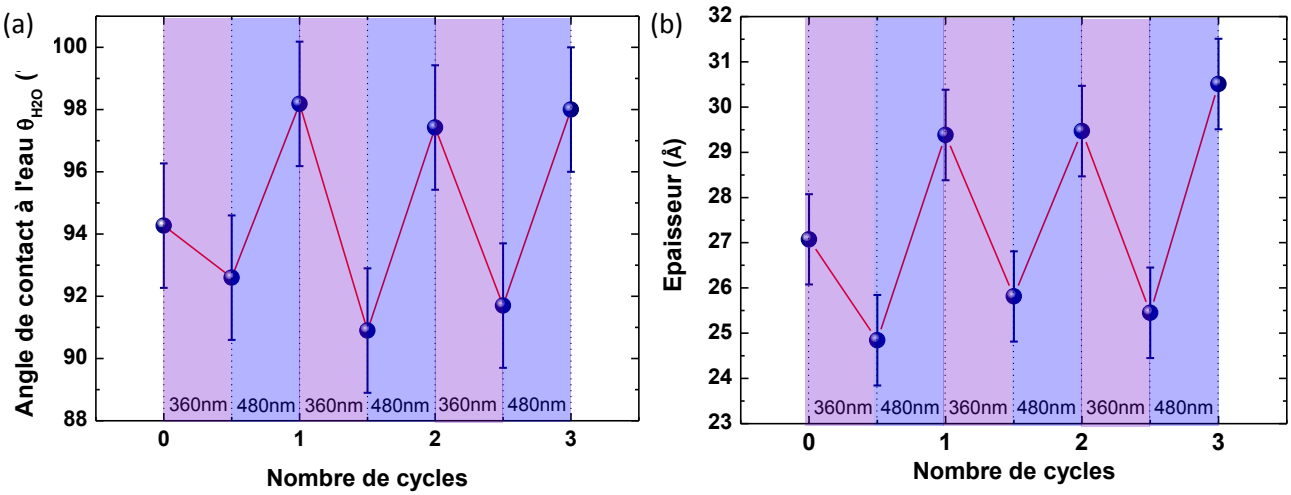


Figure 36 : La SAM d'AzBT est exposée à 3 cycles d'irradiation : 90 minutes à une lumière filtrée à 360nm puis 90 minutes à une lumière filtrée à 480nm. L'exposition lumineuse modifie la conformation de la molécule et ce changement de conformation influe (a) sur la valeur de l'angle de contact de l'eau et (b) sur l'épaisseur de la SAM mesurée par ellipsométrie.

Ces mesures montrent une grande stabilité de la SAM sous irradiation (ici l'exposition totale est de 9h), et validé également par voltammétrie cyclique sur les molécules en solution durant 3h d'irradiation. Dans ces mesures, nous relevons que l'isomérisation à lieu malgré le fait que cette SAM soit dense (1 molécule pour 42Å²). Or selon plusieurs auteurs[195;202], une trop grande densité de molécules azobenzènes dans la SAM limite la photoisomérisation. C'est pourquoi ces auteurs réalisent des couches mixtes pour faciliter l'isomérisation des dérivés azobenzènes dans la SAM. Cependant, pour une SAM dense mono-constituant, un effet coopératif d'isomérisation entre les molécules a été observé par STM[203]. Ce phénomène peut expliquer que l'on observe une isomérisation pour des SAMs denses. Mais cela reste à être validé par une étude STM sur les SAMs d'AzBT.

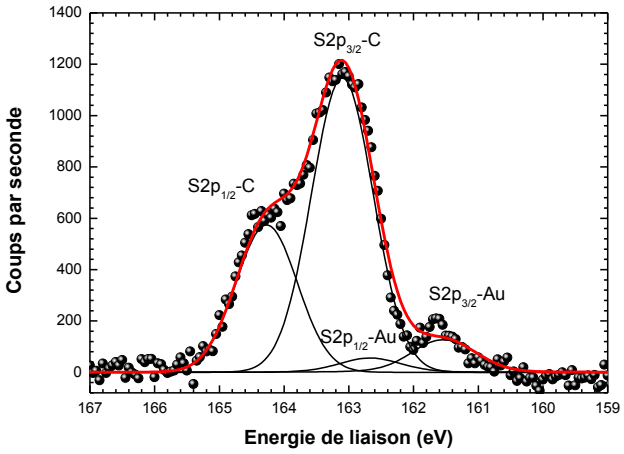


Figure 37 : Spectre XPS haute résolution dans la région du pic S2p (cercles) avec la déconvolution du pic (lignes) en deux doublets (1 doublet pour les atomes de soufre liés à l'or et un autre doublet pour les atomes de soufre non liés à l'or) pour la SAM d'AzBT.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Par une analyse XPS sur les SAMs (Figure 37), nous observons plusieurs pics attribués aux atomes constituants la SAM : atomes de carbone (C1s), azote (N1s) et soufre (S2s et S2p). Le pic du carbone présente une composante à 284,3eV comme déjà observé pour les SAMs étudiées au paragraphe 4.1, et attribuée à la liaison C-C[181,186]. Les autres pics N1s et S2s sont centrés respectivement sur 399,5eV et 227,4eV. Le ratio expérimental C1s/N1s d'environ 12,2 s'accorde pleinement avec la valeur attendue de 26/2=13 (2 atomes d'azote pour 26 atomes de carbone par molécule). Comme détaillé au paragraphe 4.1, le pic S2p peut être déconvolué en 2 doublets (Figure 37) : le premier doublet constitué des pics à 161,5eV ($S2p_{3/2}$) et 162,7eV ($S2p_{1/2}$) est associé aux atomes de soufre liés à la surface d'or, et le second doublet avec les pics à 163,1eV ($S2p_{3/2}$) et 164,3eV ($S2p_{1/2}$) aux atomes de soufre non liés avec la surface. La comparaison du ratio des intensités S-C/S-Au expérimental (6,2±2) et le ratio attendu pour une fixation sur or (4/1=4) confirme que les molécules sont bien greffées sur la surface d'or via une liaison soufre.

4.3.2. Caractérisation électrique à l'échelle nanométrique par C-AFM

L'étude des propriétés électroniques de la SAM sous éclairement à l'échelle nanométrique a été réalisée par la méthode de contact par C-AFM décrite au paragraphe 1.2.3. Pour cette étude nous avons utilisé des pointes en Platine Iridium (Pt-Ir5) avec une force d'appui comprise entre 20 et 30 nN. Des courbes typiques courant-tension obtenues par cette méthode avant et après éclairage sous éclairement bleu (480nm pendant 90 min) et UV (360nm pendant 90 min) sont présentées à la Figure 38a. Ces courbes montrent que le courant mesuré sur la jonction moléculaire dépend fortement de l'état d'isomérisation de la monocouche. Dans l'exemple présenté, le courant à 1,5V après synthèse de la monocouche (vraisemblablement constituée d'un mélange de molécule *cis* et *trans*) vaut 1nA, puis diminue à 10pA après irradiation avec la lumière bleu (molécules *trans*), pour finalement augmenter à 40nA après irradiation avec la lumière UV (molécules *cis*). A partir de ces mesures nous associons l'état *cis* à l'état conducteur (ON), et le *trans* à l'état isolant (OFF) avec un ratio ON/OFF d'environ 10^3 pour les tensions $|V|>0,5V$. Nous retrouvons l'état *cis* de l'azobenzène associé à la conductance plus élevée (ON) chez d'autres auteurs[198;178;194]. Avec comme interprétation pour ces auteurs, une réduction de l'épaisseur de la SAM lors du passage de *trans* à *cis*, ce qui diminue la largeur de la barrière tunnel de la jonction, et donc augmente la conductance de la SAM lorsque les molécules basculent en configuration *cis*.

Pour chaque état (avant irradiation, après irradiation bleue et UV), 40 courbes I-V ont été enregistrées. Les histogrammes de courants obtenus pour 1,5V sont présentés à la Figure 38b. Ces distributions de courant suivent une distribution gaussienne. Cette dispersion du courant peut trouver son origine dans l'inhomogénéité de l'organisation de la SAM, de la rugosité du substrat ou également par des variations de la force d'appui de la pointe AFM. Trois pics bien séparés apparaissent : le pic centré à $8,8.10^{-8}$A correspondant à la SAM après formation et sans irradiation, puis après irradiation à 480nm pendant 90 minutes ce pic se déplace vers les faibles courants à $\sim 1,3.10^{-11}$A, et enfin après irradiation à 360nm pendant 90 minutes le courant augmente pour donner le pic localisé à $\sim 2,2.10^{-8}$A. Des histogrammes avec des pics qui suivent le même déplacement avec l'irradiation sont également obtenus pour des tensions négatives à V=-1,5V, ceci montre le caractère symétrique des courbes I-V. Or il est connu que l'asymétrie d'une jonction moléculaire produit une courbe I-V asymétrique[149]. Les courbes symétriques observées ici, montrent que la résistance apportée

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

par la courte chaine alkyle de 4 atomes de carbone chimisorbée sur l'or contrebalance exactement la résistance de contact entre la pointe C-AFM et le groupement azobenzène.

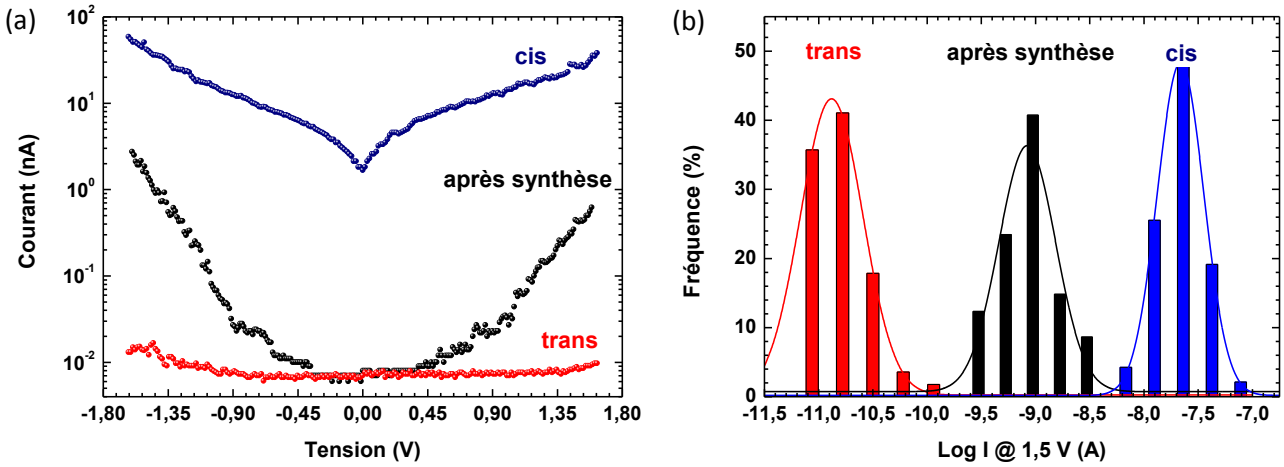


Figure 38 : (a) Exemple de caractéristiques courant-tension mesurées par C-AFM, pour la monocouche après synthèse, après éclairement à 360nm pendant 90 minutes (état *cis*) et après éclairement à 480nm pendant 90 minutes (état *trans*). (b) Histogramme des courants mesurés par C-AFM sur 40 jonctions moléculaires à 1,5V.

A partir de ces histogrammes nous déduisons un ratio ON/OFF moyen de $1,5.10^3$ et un log σ = 4,7 ; ce qui signifie que 68% des jonctions moléculaires caractérisées présentent un ratio de courant ON/OFF à 1,5V compris entre 320 et 7.10^3.[187]

4.3.3. Caractérisation électrique à l'échelle micrométrique par contact à l'eutectique GaIn

Ces mesures de conductances sur les SAMs avant et après irradiation ont été réalisées également à l'échelle microscopique par contact à la goutte d'eutectique GaIn (voir la description expérimentale au paragraphe 1.2.2). Par cette technique nous retrouvons globalement le comportement observé par C-AFM décrit plus haut ; à savoir une variation de la conductance avec l'état d'isomérisation des molécules constituant la SAM (voir Figure 39a). Sur les caractéristiques I-V présentées en exemple, un ratio d'environ 90 est observé à 1V. L'asymétrie parfois observée sur ces courbes peut s'expliquer par la présence de l'oxyde de GaIn non contrôlé (couche de Ga_2O_3 d'environ 0,7nm[104]) à l'interface entre la SAM et la goutte de EGaIn.

Ces mesures sont répétées environ 20 fois à différents endroits de l'échantillon pour les deux isomérisations afin d'obtenir les histogrammes de courant pour la SAM en *cis* et en *trans* (Figure 39b). Comme par C-AFM les histogrammes laissent apparaitre deux gaussiennes associées chacune à un état d'isomérisation de la SAM. La gaussienne de courant pour les molécules en *trans* est centrée à $3,4.10^{-7}$A, puis se déplace vers les plus hautes valeurs à 6.10^{-5}A pour les molécules en *cis*. Ici, pour une tension de -0,6V le ratio est d'environ 180, il augmente à sa plus haute valeur à 750 pour -1V.[187] Nous expliquons ce ratio plus faible obtenu par eGaIn comparé au C-AFM par la taille du contact électrique. Par eGain, la mesure est moyennée sur des plus grandes surfaces qui peuvent inclure des zones inactives (qui sont insensibles à l'irradiation) ou des défauts d'organisation dans la SAM, et donc faire chuter le ratio de courant ON/OFF. Par contre pour le C-AFM où la surface de contact est inférieure à la taille du domaine moléculaire (d'environ quelques dizaines de

© 2014 Tous droits réservés.

nanomètre[194;203]), la mesure électrique est dépendante du domaine où la pointe du C-AFM est localisée. Ceci explique également que la dispersion des courants est plus importante pour le C-AFM que pour le contact par eGaIn (les gaussiennes sont en effet plus larges pour le C-AFM que pour l'eGaIn).

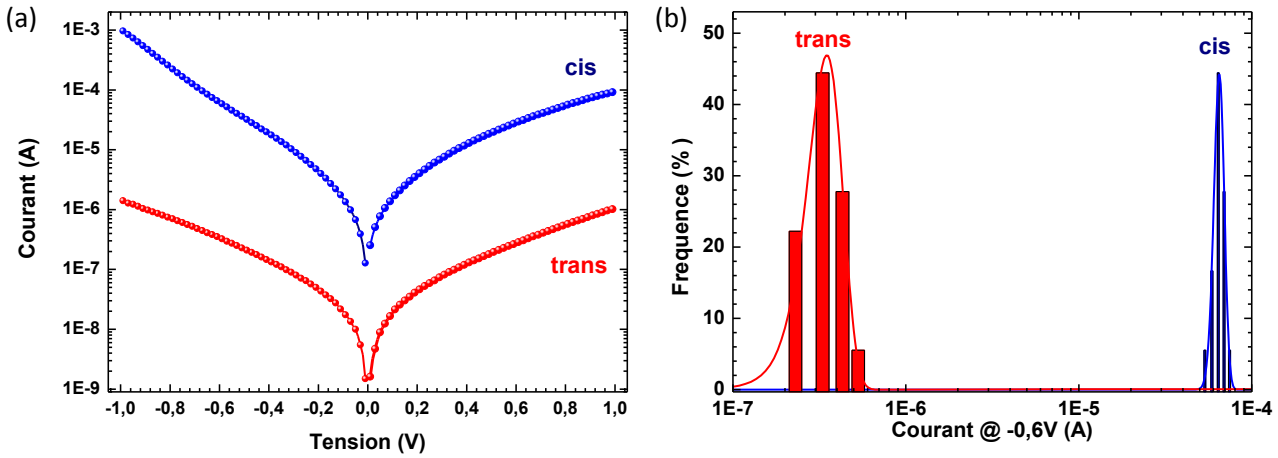


Figure 39 : (a) Exemple de caractéristique I-V mesurée par contact à la goutte d'eGaIn pour la monocouche d'AzBT après éclairement à 360nm pendant 90 minutes (état *cis*) et après éclairement à 480nm pendant 90 minutes (état *trans*). (b) Histogramme des courants mesurés sur les jonctions moléculaires par eGaIn à -0.6V.

Par contact à la goutte d'eGaIn, nous avons suivi l'effet de l'irradiation avec le temps sur le courant. Avant l'irradiation à 360nm (ou 480nm), la SAM est exposée pendant 3h à 480nm (ou 360nm) pour maximiser la population de molécules *trans* (ou *cis*). La mesure du courant est réalisée en posant la pointe d'eGaIn après chaque irradiation. La même pointe est conservée pour chaque courbe de cinétique. Les courbes de cinétique obtenues par cette méthode (Figure 40) montrent deux comportements de type exponentiel avec un temps caractéristique de 90±8 min et 20±1 min pour respectivement l'irradiation UV (à 360nm passage de l'isomère *trans* à *cis*) et pour l'irradiation en bleu (à 480nm passage de l'isomère *cis* à *trans*). Par irradiation UV un temps de latence compris entre 0 et 30min et avec une croissance exponentielle de constant temps de 11±1 min est constaté. L'origine de cet effet n'est pas claire et nous le négligerons du fait qu'il ne représente qu'une faible fraction du courant total. Nous remarquons que ce ratio de 4,5 entre les deux constantes de temps obtenues se retrouve en fait sur le ratio entre les puissances lumineuses (70µW/cm² pour l'UV contre 250µW/cm² pour le bleu soit un ratio de 3,6). La cinétique sous irradiation par lumière bleue observée est plus rapide ici, car la puissance lumineuse en bleue est plus élevée que par UV.

A partir de ces courbes de cinétique, nous estimons les valeurs de sections efficaces de photoisomérisation pour le passage de *trans* à *cis* et de *cis* à *trans* respectivement σ_{TC}=1,5.10^{-18} cm² et σ_{CT}=5,4.10^{-20} cm² pour l'irradiation à la lumière UV, et σ_{TC}=3,9.10^{-20} cm² et σ_{CT}=1,4.10^{-18} cm² pour l'irradiation à la lumière bleue. Les valeurs sont très proches de celles obtenues par spectroscopie sur des SAMs de dérivés azobenzène greffés sur or (σ_{TC}=4.10^{-18}cm² sous lumière UV et σ_{CT}=2,5.10^{-19}cm² sous lumière bleue)[204]. Si nous comparons à la référence [205] où les sections efficaces sont déterminées par STM avec σ_{CT}~σ_{TC}~10^{-23}, nous obtenons des sections efficaces plus élevées et des asymétries plus marquées avec σ_{TC}>σ_{CT} sous UV et σ_{CT}>σ_{TC} sous lumière bleue. Cette différence peut

© 2014 Tous droits réservés.

s'expliquer par la différence de couplage de l'azobenzène avec la surface : pour la référence [205] le découplage est faible (~3,2Å), alors que pour la référence [204] et dans notre cas le groupement azobenzène est bien éloigné de la surface respectivement de ~14Å et ~18Å. Ces résultats montrent l'importance du rôle du groupement entre l'azobenzène et la surface sur la dynamique d'isomérisation du groupement photochrome.

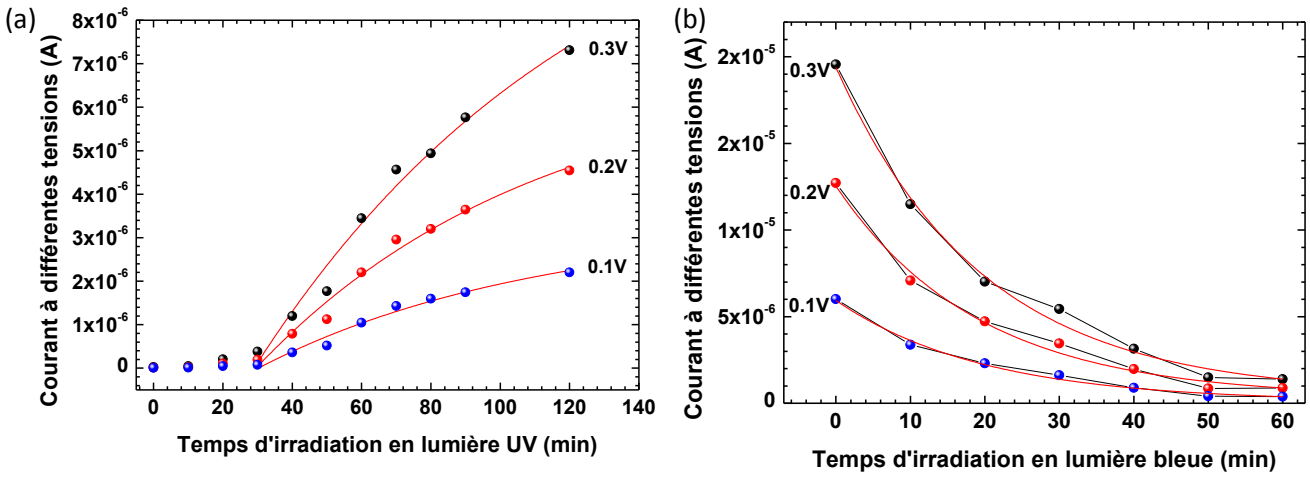


Figure 40 : Evolution en fonction du temps du courant mesuré par eGaIn à différentes tensions (0,3V; 0,2V et 0,1V) et après exposition lumineuse : (a) par UV à 360nm, passage de l'isomère trans à cis ; (b) et par lumière bleue à 480nm passage de l'isomère *cis* à *trans*. Les lignes rouges correspondent à l'ajustement par une loie exponentielle pour déterminer les temps caractéristiques des cinétiques.

Nous avons suivi également, en fonction du temps des cycles réversibles d'isomérisation *cis* à *trans* avec une longue période dans l'obscurité (Figure 41). Cette mesure montre que l'isomère *cis* est stable sur une longue période de temps (environ 11,5h) dans l'obscurité et en présence d'un champ électrique (tension de 0,5V). Nous n'observons pas à cette échelle de temps une activation thermique pour un retour à l'isomère *trans* pourtant plus stable énergétiquement (d'environ 0,7eV selon une approche par DFT). Ces résultats ouvrent la voie pour l'utilisation de molécule à base d'azobenzène pour des mémoires moléculaires électro-optiques.

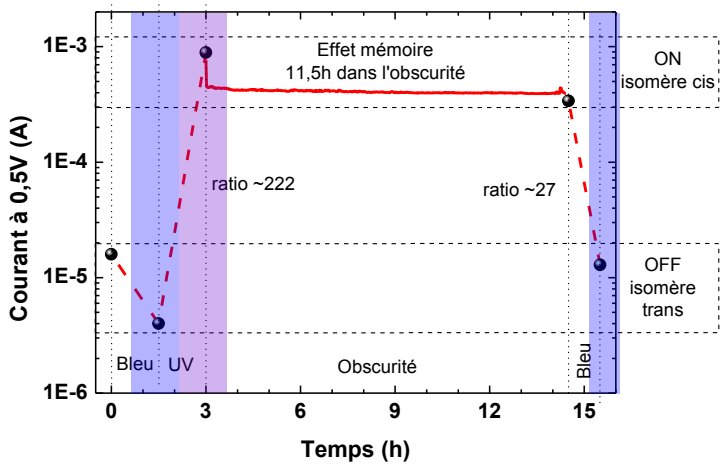


Figure 41 : Courant mesuré à 0,5V en fonction du temps pour différentes expositions lumineuses : en bleu pendant 90 min, UV pendant 90 min, dans l'obscurité pendant 11,5 h et finalement en bleu pendant 60 min.

© 2014 Tous droits réservés.

4.3.4. Origine de ce ratio de conductance élevé

Pour expliquer ces ratios de conductances élevés, nous avons entrepris une étude complémentaire en analysant les courbes I-V mesurées sur les deux isomères avec la technique de *Transition Voltage Spectroscopie* (TVS) décrite au chapitre 2.

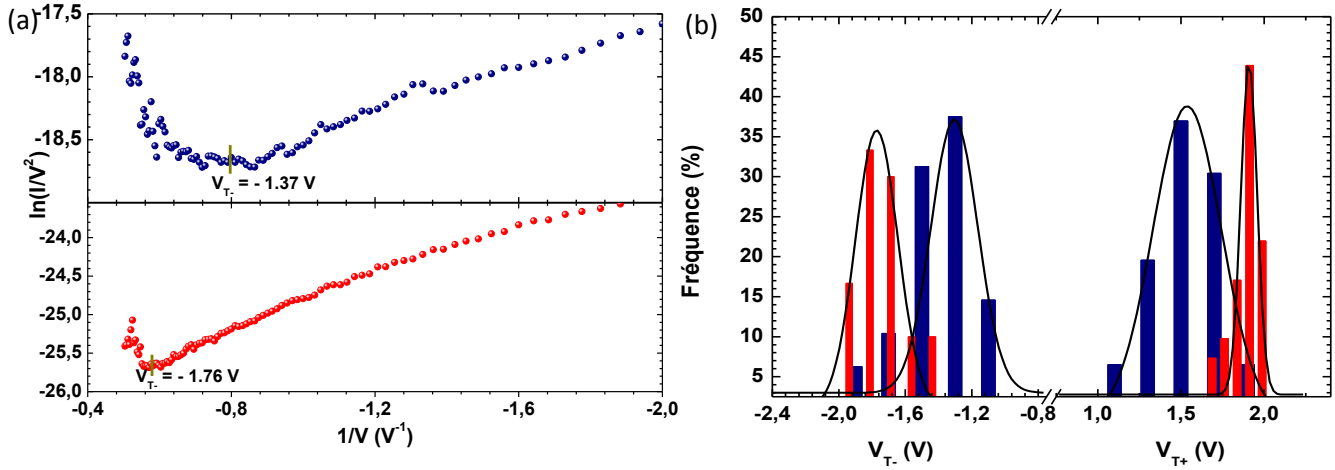


Figure 42 : (a) Exemple de courbes TVS à partir de mesures par C-AFM afin de déterminer le V_{T-} pour les deux isomères *cis* (•) et *trans* (•). (b) Histogramme des V_T obtenus sur les mesures par C-AFM pour les tensions positives et négatives ainsi que pour la SAM en configuration *cis* (■) et *trans* (■).

Cette approche par TVS a été appliquée sur l'ensemble des mesures courant-tension réalisées par C-AFM et présentées précédemment (paragraphe 4.3.2 et 4.3.3), en traçant le graphique de Fowler-Nordheim (ln (I/V^2) en fonction de 1/V) pour déterminer le V_{T-} et le V_{T+}. Comme détaillé au chapitre 2, la valeur des V_T est à relier à la différence d'énergie entre l'énergie de Fermi des électrodes et l'orbitale moléculaire impliquée dans le transport électronique (voir discussion plus bas). A la Figure 42a, une courbe TVS typique est présentée pour les tensions négatives et pour les deux isomères. La Figure 42b présente les histogrammes pour l'ensemble des V_T obtenus par C-AFM, pour les deux isomères et pour les deux polarisations. Ces histogrammes sont ajustés par 4 gaussiennes centrées sur : V_{T-}=-1,76±0,08V et V_{T+}=1,91±0,04V pour l'isomère *trans* et V_{T-}=-1,37±0,16V et V_{T+}=1,54±0,18V pour l'isomère *cis*. Les relations de *Bâldea*[124] (équations 1 et 2) permettent d'estimer le niveau d'énergie ε_0 correspondant à la différence d'énergie entre l'énergie de Fermi de l'électrode et l'orbitale moléculaire impliquée dans la conduction, et γ le paramètre de symétrie ou d'asymétrie de la jonction avec $-0.5 \leq \gamma \leq +0.5$ (paragraphe 2.3) : ce qui donne dans notre cas ε_0^{trans}=1,59eV et γ=0.018 pour l'isomère *trans* et ε_0^{cis}=1,26eV et γ=0.025 pour l'isomère *cis*. La tendance générale est une réduction de l'énergie de l'orbitale pour l'isomère *cis*, et avec une jonction moléculaire qui demeure symétrique pour les deux isomères.

Dans les travaux précédents[178;198], la différence de conductance entre les deux isomères peut s'expliquer par la variation d'épaisseur de la SAM. Pour une conduction tunnel classique non résonnante, la conductance G est proportionnelle à l'exponentiel de l'épaisseur de la SAM ; *i.e.* : $G \alpha G_0.\exp(-\beta e)$ avec β le facteur de décroissance tunnel. Pour ces auteurs, la variation d'épaisseur de 7 - 8Å entre les deux isomères permet à partir de cette relation simple et de la valeur du β déterminé par les mesures électriques d'expliquer les ratios de conductance mesurés de 25-30. Dans notre cas cette seule variation d'épaisseur

© 2014 Tous droits réservés.

d'environ 4Å (Figure 36b) ne permet pas d'explique à elle seule les ratios supérieurs à 10^3 obtenus. En fait, la variation des niveaux d'énergie observées par TVS entre les isomères implique une variation du facteur β entre ces deux isomères. En effet en utilisant une expression simple lian β avec le niveau d'énergie ε_0 : $\beta=(2(2\ m_0\ \varepsilon_0)^{1/2}/\hbar$ avec m_0 la masse de l'électron et $\hbar$ la constante de Planck réduite, le ratio de conductance entre les isomères peut s'exprimer comme :

$$\frac{G_{cis}}{G_{trans}} = \exp\left(\frac{2\sqrt{2m_0}}{\hbar}\left(e_{trans}\sqrt{\varepsilon_0^{trans}} - e_{cis}\sqrt{\varepsilon_0^{cis}}\right)\right) \qquad \textbf{Équation 3}$$

En utilisant les valeurs de ε_0 déterminées plus haut par la méthode de Bâldea ainsi que les épaisseurs mesurées par ellipsométrie pour les deux isomères (Figure 36b e_{cis}=25Å et e_{trans}=29Å), le ratio théorique par cette approche simple est très élevé (~$9{,}1.10^3$), et en bonne accord avec celui mesuré expérimentalement par C-AFM ($1{,}5.10^3$ en moyenne et 7.10^3 au mieux).

Pour valider ces dernières conclusions, des calculs *ab-initio* des niveaux d'énergie de la molécule par DFT en présence de l'électrode supérieure a été réalisée par Alain Rochefort de l'École Polytechnique de Montréal (Canada). Ces résultats (voir la référence [187] pour plus de détails) valident la plus haute conductance de l'isomère *cis* à l'aide de trois arguments :

- la délocalisation des orbitales est plus importante pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans ;* favorisant ainsi le transport électronique le long de la molécule
- le couplage de la molécule avec l'électrode est plus élevé pour la molécule *cis* ; le contact électrique avec l'électrode est donc meilleur pour l'isomère *cis*
- la position des niveaux d'énergie varie avec l'isomérisation. Le niveau LUMO de la molécule se rapproche de l'énergie de Fermi des électrodes de 0,53eV lors du passage de l'isomère *trans* à l'isomère *cis*. Cette variation constatée également par TVS explique aussi la conductance plus élevée de l'isomère *cis* comparé à l'isomère *trans*.

La comparaison directe de ces résultats théoriques avec les mesures expérimentales est délicate. En effet, les calculs sont réalisés sur une molécule dans le vide et les interactions entre molécules sont négligées. Ces interactions entre molécules conduisent à une réduction de la valeur du gap HOMO-LUMO[206]. Cependant, les conclusions théoriques et expérimentales, sont les mêmes avec une réduction constatée de la barrière tunnel lors du passage de l'isomère *trans* à *cis*.

Pour conclure, les SAMs d'AzBT étudiées ici présentent une différence de conductivité entre les deux isomères *cis* et *trans* très élevée pouvant atteindre 7.10^3 à 1V. En se basant sur une analyse TVS appuyée par des calculs par DFT, nous expliquons cette conductivité remarquable par la variation de la structure électronique de la molécule en changeant sa conformation (une diminution de la LUMO par rapport à l'énergie de Fermi des électrodes). Ces résultats laissent entrevoir l'utilisation de ces molécules comme composants actifs dans des mémoires avec des ratios de conductances élevés et rapides (en principe basculement en ~10µs avec une source de haute puissance).

© 2014 Tous droits réservés.

ARTICLE

High On−Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems

Kacem Smaali,[†] Stéphane Lenfant,[†,*] Sandrine Karpe,[‡] Maïténa Oçafrain,[‡] Philippe Blanchard,[‡] Dominique Deresmes,[†] Sylvie Godey,[†] Alain Rochefort,[§] Jean Roncali,[‡] and Dominique Vuillaume[†,*]

[†]Molecular Nanostructures & Devices Group, Institute for Electronics Microelectronics and Nanotechnology, CNRS & University of Lille, B.P. 60069, 59652, Villeneuve d'Ascq, France, [‡]Linear Conjugated Systems Group, CNRS, CIMA, University of Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045, Angers, France, and [§]Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada H3C 3A

ABSTRACT A new azobenzene−thiophene molecular switch is designed, synthesized, and used to form self-assembled monolayers (SAM) on gold. An "on/off" conductance ratio up to 7×10^3 (with an average value of 1.5×10^3) is reported. The "on" conductance state is clearly identified to the cis isomer of the azobenzene moiety. The high on/off ratio is explained in terms of photoinduced, configuration-related changes in the electrode−molecule interface energetics (changes in the energy position of the molecular orbitals with respect to the Fermi energy of electrodes) in addition to changes in the tunnel barrier length (length of the molecules). First principles density functional calculations demonstrate a better delocalization of the frontier orbitals as well as a stronger electronic coupling between the azobenzene moiety and the electrode for the cis configuration over the trans one. Measured photoionization cross sections for the molecules in the SAM are close to the known values for azobenzene derivatives in solution.

KEYWORDS: molecular switch · azobenzene · self-assembled monolayer · molecular electronics · charge transport · first principles

The immobilization of π-conjugated systems with electro-optical properties on gold surfaces by formation of self-assembled monolayers (SAMs) is the focus of high interest.[1] Reversible photoswitching devices were demonstrated with diarylethene and azobenzene derivatives[2] and open the route for potential applications as optical switches in molecular electronics,[3−7] molecular machines,[8] photoswitchable surface wettability,[9,10] and biosensors.[11] Azobenzene molecules were extensively studied for their unique photoisomerization behavior. These molecules show a transition from a more thermodynamically stable trans configuration to a cis configuration upon exposure to UV light (~360 nm), and a reversible isomerization under blue light (~480 nm). The properties of azobenzenes in solution (*e.g.*, robust reversible photoisomerization, long living states, fast switching) make them promising building blocks for molecular-scale devices and nanotechnology.

It is well-known that photoisomerisable molecules need to be electronically decoupled from the metal surface to properly work, that is, to reversibly switch between the two isomers. Scanning tunnel microscopy (STM) experiments on a single azobenzene molecule physisorbed on gold show that reversible switching is only observed when *tert*-butyl legs lift the molecule up.[12] In several works using SAMs, the photoisomerizable molecules are chemically attached to the substrate using various spacers: short alkyl chains (2−6 carbon atoms),[3,13,14] ethylene bond,[7] or phenyl or thiophene moieties.[2,4,8,15,16] The role of this linker is crucial. In the case of diarylethene, the observation of reversible switching depends on its nature (*e.g.*, phenyl *vs* thiophene).[16] Contradictory, some authors associate the higher "on" conductance state to the trans isomer,[3,7,14,17−20] while others conclude in favor of the cis form.[4,8,12] In some cases, this discrepancy can be accounted for by a different geometrical orientation of the molecules (lying flat on the substrate[12] or almost normal oriented), but the contradiction still holds for the same orientation (*e.g.*, approximately standing upright normal to the electrode surface; see for instance refs 17, 21). Moreover, up to now, azobenzene derivatives have not exhibited a clear intrinsic conductance switching. The apparent change in the measured conductance has been attributed to a change in the length of the molecule during the isomerization rather than to an intrinsic conductance switching associated with changes in the electronic structure of the molecular junction.[4,8] Many reasons can explain these results; details on the molecular arrangements in the monolayers and

*Address correspondence to dominique.vuillaume@iemn.univ-lille1.fr, stephane.lenfant@iemn.univ-lille1.fr.

Received for review February 12, 2010 and accepted March 19, 2010.

Published online March 29, 2010. 10.1021/nn100295x

© 2010 American Chemical Society

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

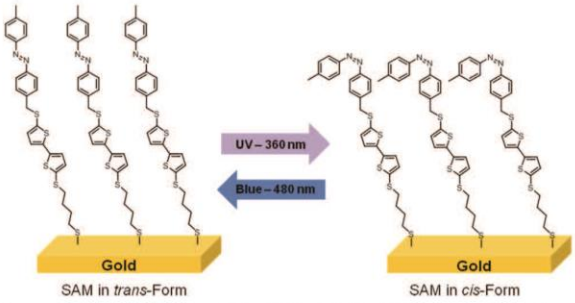


Figure 1. Schematic view of the SAM with the AzBT molecules in the trans and cis isomers.

the nature of the coupling between the molecule and the electrode contact are among the most important factors that can influence the electrical behavior. For instance, Cuniberti *et al.*[17,21] showed by first principles calculations that $G_{trans} > G_{cis}$ when the azobenzene is chemically linked between two carbon nanotube electrodes, while $G_{cis} > G_{trans}$ in case of silicon electrodes (G_{trans} and G_{cis} are the conductances of the junction for the trans and cis isomers, respectively). Obviously, the role of the spacer is also critical. A short spacer should favor the electron transfer rate through the junction and increase its conductance, while a longer spacer could improve the decoupling of the azobenzene moiety from the substrate, thus allowing a larger dynamic of the switching event, and thus a larger on/off conductance ratio.

Here, we report the electrical properties of a new molecular switch in which the azobenzene moiety is linked to a bithiophene spacer and a short (4 carbon atoms) alkanethiol. Such a design is expected to combine the benefit of a rather long spacer, while preserving a sufficiently high level of current due to the presence of the electron-rich bithiophene unit (compared to a fully saturated spacer with the same length). The effects of the reversible photoisomerization on the SAM thickness, surface wettability, and electrical conductivity are analyzed. The photoinduced changes in the conductance of the SAM are mainly investigated by conducting AFM (C-AFM). A record on/off ratio up to 7×10^3 between the cis (on) and trans (off) configurations is demonstrated. The analysis of these results using well-established electron transport models and molecular frontier orbitals from first principles density function theory (DFT) calculations indicates that this high photoinduced on/off ratio results from a synergistic combination of SAM thickness variation and modification of the energy offset between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the electrode Fermi energy. We also report photoionization cross sections for these molecules embedded in the molecular junctions on a par with known values for azobenzene and derivatives in solution.

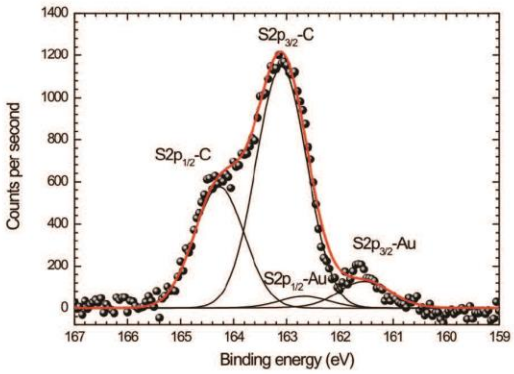


Figure 2. Curve-fitted high-resolution XPS spectra for the S_{2p} region of SAM grafted on a gold surface. The apparition of two doublets is due to the presence of sulfur atoms linked with gold atoms or linked with carbon atoms, and each doublet results from the spin−orbit splitting of the S_{2p} level.

DISCUSSION AND RESULTS

Monolayer Formation and Characterization. The new azobenzene-bithiophene derivative (AzBT) was synthesized and used to form self-assembled monolayers (SAM) by chemisorption on gold surfaces (Figure 1) (see Experimental Section). The SAMs were structurally characterized and all these measurements converge to identify the presence of dense monolayers of the desired molecules (4×10^{-10} mol/cm^2 or 2.4×10^{14} molecules/cm^2 or 1 molecule *per* 41 Å^2 as determined by cyclic-voltammetry (CyV) measurements, see Experimental Section). The entire X-ray photoemission spectroscopy (XPS) spectrum (not shown here) of the functionalized surface shows the presence of the different atoms of the molecule: carbon (peak C_{1s}), nitrogen (peak N_{1s}), and sulfur (peaks S_{2s} and S_{2p}). The C_{1s} spectrum shows one component attributed to C−C at 284.3 eV. This peak position is in good agreement with results published for monolayers grafted on gold where the position of the C−C peak has been measured at 284.6 eV.[22−24] The other peak positions (N_{1s} and S_{2s}) appear at 399.5 eV and 227.4 eV, respectively. The ratio of the corrected peak area N_{1s}/C_{1s} was about 0.082, a value close to the expected value 2/26 = 0.077 (2 nitrogen atoms and 26 carbon atoms per molecule). The high resolution XPS spectra for the S_{2p} region shows two doublets (Figure 2). Each doublet results from the spin−orbit splitting of the S_{2p} level and consists of a high-intensity $S_{2p3/2}$ peak at lower energy and a low-intensity $S_{2p1/2}$ peak at higher energy separated by 1.2 eV with an intensity ratio of 2/1.[22] The value of the $S_{2p3/2}$ peak at 161.5 eV for the SAM is in agreement with the binding energy for bound alkanethiolate on gold (161.9−162.0 eV).[25,26] Thus, peaks at 161.5 and 162.7 eV of the lower-energy doublet $S_{2p3/2,1/2}$ of SAM may be assigned to the thiol chemisorbed on the Au surface.[22,27] The other doublet, $S_{2p3/2,1/2}$, at respectively 163.1 and 164.3 eV corresponds to other sulfur atoms in the body of the molecule (thiophene). The comparison of the areas of these two doublet signals leads to an es-

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

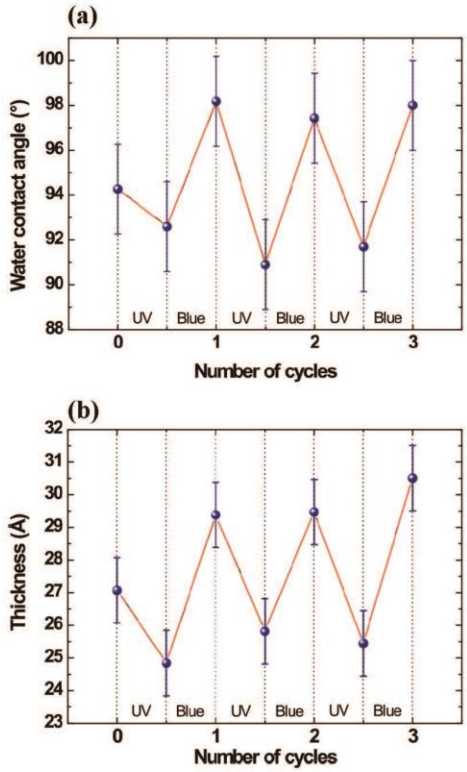


Figure 3. (a) Evolution of the water contact angle of the SAM and (b) evolution of the thickness of the SAM measured by spectroscopic ellipsometry as a function of the irradiation during three cycles. After formation, the SAM was alternatively exposed to UV light (360 nm) and visible light (480 nm) during 90 min.

timated S−C/S−Au ratio of 6.2 ± 2.0 which is compatible with the expected value (S−C/S−Au = 4) for one sulfur atom linked to the gold surface *versus* four sulfur atoms linked with carbon atoms in the molecule.

We focalized UV-light (360 nm) and blue light (480 nm) on the SAM from a xenon lamp through an optical fiber (see Experimental Section). We followed the evolution of the water contact angle of the SAM as a function of the light irradiation wavelength (Figure 3). Before light irradiation, the contact angle on the SAM is 94 ± 2°. After UV irradiation (trans-to-cis isomerization) during 90 min, the contact angle decreases to ~92 ± 2°, and switches back to a higher value (~98 ± 2°) after blue irradiation (cis-to-trans isomerization). This behavior is reproducible. The intermediate value for the pristine SAM can be explained by the fact that the SAM after its formation is composed of a mix of cis and trans isomers. The difference of wettability between the two isomers is due to several reasons: (i) In the trans form, the surface of the SAM is mainly composed of CH_3 groups, while with the molecules in the cis form, the surface exposes mainly the N═N bonds and the phenyl groups. (ii) Difference in the molecule dipole: the dipole moment of the cis isomer is higher than the trans isomer (for our molecule μ_{cis} = 4.9D and μ_{trans} = 1.8D from MOPAC calculations).[28] This variation of the contact angle between the two isomers, $\Delta\theta = 6 \pm 2°$, is close to those measured on other azobenzene systems.[9,29]

Similarly, Figure 3b shows the variations of the thickness for the SAM with molecules in the cis and trans isomers. The average thickness of the SAM after blue light exposure (trans isomer) is d_{trans} = 30 ± 1 Å and d_{cis} = 25 ± 1 Å after UV-light exposure (cis isomer). We compared these thicknesses with the lengths of the molecule calculated by MOPAC.[28] The length for the molecule in cis and trans forms is estimated at ~26 and 31 Å, respectively. These values are very close to measured ones. The thickness of the pristine SAM is intermediate between the thickness of the SAM with molecules in their cis and trans conformations. This feature is consistent with a SAM composed of a mix of cis and trans isomers, as observed for the contact angle measurement above. The difference of thickness (here ~5 Å) is consistent with other results on azobenzene monolayers.[4,6,8,9,30] We can crudely estimate the ratio of cis/trans isomers in the pristine SAM by considering that the measured thickness is proportional to the relative amount of both isomers ($d = \eta d_{cis} + (1 - \eta) d_{trans}$) as previously done in binary SAMs of alkylchains with two different lengths.[31] We get ~55% of cis isomers (with a relative accuracy of 25% corresponding to the ±1 Å error bar of the ellipsometer measurements). Similarly, the fact that the measured thicknesses after a long exposure to UV-light (blue, respectively) (25 ± 1 Å, 30 ± 1 Å) are almost equal to the calculated length of the molecule in the cis (trans, respectively) configuration (~26 Å, ~31 Å) allow us to estimate that more than 75% of the molecules are in cis (trans, respectively) isomer after UV (blue, respectively) light exposures. Efficiency of the isomerization in the range 80−99% has been reported.[32] This switching behavior is reproducible and stable. We did not measured more than 10 switching events (due to time limitation, for instance the samples were exposed during 9 h in total during the three cycles of reversible isomerization shown in Figure 3). However, we do not observe any degradation of the SAM thickness during this exposure to light. This feature is confirmed by CyV showing no change in the surface coverage (2.4×10^{14} molecules/cm^2, see aforementioned) upon long time exposure to light. This result means that trans−cis isomerization occurs without rearrangement at the S−Au anchoring sites as already pointed out by more accurate STM experiments.[33] As in the case of molecules in solution, photoirradiation with 360 nm for 3 h did not lead to significant alteration of the CyV response suggesting (i) good stability of the monolayer under irradiation and (ii) that trans and cis isomers show similar electrochemical properties. We have also observed that these SAMs exhibit a long-term stability. The switching behavior

© 2014 Tous droits réservés.

was still observed after a period of several months at rest in the dark and in a controlled atmosphere (dry nitrogen). Note also that the cis isomer is stable for a long period (more than 11 h) of rest in the dark with no recovering of the trans isomer (see Supporting Information). Finally, it is known that photoisomerization efficiency depends on the packing density in the SAM. No switching has been observed for densely packed SAMs of azobenzene derivatives functionalized with alkythiol chains,[34] while diluted SAMs of azobenzene derivatives in alkylthiol matrix have displayed photoisomerization behaviors.[20,34] On the other hand, other reports on close-packed SAMs based on single azobenzene derivatives have shown to present trans−cis isomerization,[4,8] and even a collective isomerization of entire molecular-crystalline domains.[33] In that later case, azobenzene derivatives are arranged in a densely packed (~29 Å^2 *per* molecule)[33] and crystalline architecture. However their herringbone 2D packing, governed mostly by $\pi-\pi$ interactions, enabled the trans−cis isomerization. In our case, (i) the molecules are less packed (41 Å^2 *per* molecule, see above) allowing an easier isomerization; (ii) the presence of a conjugated bithiophene unit in molecule **1** (AzBT) may also generate $\pi-\pi$ interactions that may contribute to collective switching as in ref 33, however STM imaging at molecular resolution will be further required to confirm this hypothesis.

Electrical Behavior at the Nanoscale. Current−voltage (*I*−*V*) curves were recorded by forming a junction with the metallic tip of a conducting-AFM (see Experimental Section). Typical *I*−*V* curves are presented in Figure 4 for a pristine SAM, after irradiation at 360 nm (for 90 min) to switch the molecules to the cis isomer, and after exposure to 480 nm light (for 90 min) to switch to the trans isomer. From these two later curves, a typical on/off ratio of ~10^3 is determined for this typical case ($|V| > 0.5$ V) irrespective of the bias polarity. For each configuration, we recorded a total of around 40 *I*−*V* traces (see Experimental Section). Histograms of the currents at −1.5 and 1.5 V are plotted (log-scale) in Figures 4b and 4c, respectively. The current distribution follows a log-normal distribution as also observed for alkanethiol SAMs.[35] In the framework of a nonresonant tunnelling transport through the molecular junction, the current is exponentially dependent on the SAM thickness and on the energy barrier height, thus any normal distribution of these parameters leads to a log-normal distribution of the current.[36] This dispersion of the measured current can be due to inhomogeneities in the molecular organization in the SAM and variations of the loading forces (previous experiments on alkyl SAMs show a small increase in the current by a factor ~1.7 for a loading force in the range of 20−30 nN).[37] Three peaks (Figures 4b,c) are clearly distinguished. For the pristine SAM, two peaks (coming from two sets of measurements on the same SAM) are superimposed and have a log-mean (log μ) of ~10^{-9} A, and a log-

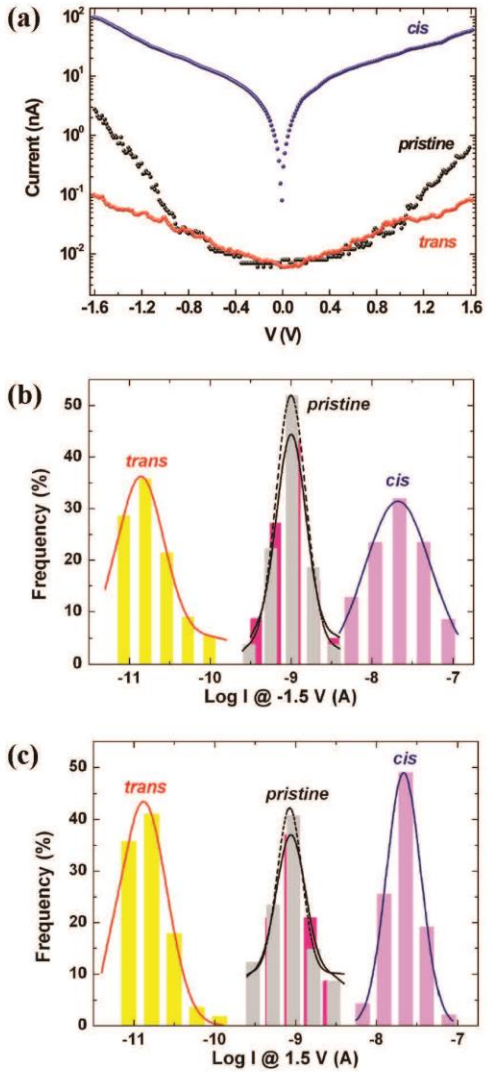


Figure 4. (a) Typical current (abs. value)−voltage (*I*−*V*) curves measured by C-AFM (load force 20−30 nN, voltage applied on the Au substrate of the sample) on a pristine SAM immediately after its formation, after irradiation at 360 nm during 90 min to switch the molecules in their cis isomer and after irradiation at 480 nm (90 min) to switch in the trans isomer. The curves are averaged over 10 *I*−*V* traces taken at the same C-AFM tip location. (b) Histograms of the current (in a log scale) for the same experiments (~40 *I*−*V* traces for each peaks). Three distinguishable log-normal distribution of the current are observed with log μ (log σ) values of ~10^{-9}(1.5), 1.4 × 10^{-11}(1.9), and 2.1 × 10^{-8}(2.45) A for the pristine SAM, trans and cis forms, respectively. (c) Same at 1.5 V with log μ (log σ) values of ~8.8 × 10^{-8}(1.5), 1.3 × 10^{-11}(1.9), and 2.2 × 10^{-8}(1.6) A for the pristine SAM, trans and cis forms, respectively.

standard deviation (log σ) of 1.5. After 90 min irradiation at 480 nm (formation of the trans isomer), the currents decrease and lead to a peak with log $\mu \approx 1.4 \times 10^{-11}$ A and log $\sigma = 1.9$. After 90 min irradiation at 360 nm (formation of the cis isomer), the current increases giving log $\mu = 2.1 \times 10^{-8}$ A and log $\sigma = 2.45$ (all these

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

values at $V = -1.5$ V, similar values are obtained at $V = 1.5$ V, see Figure 4c). From these histograms, we deduce an on/off ratio with $\log \mu \approx 1.5 \times 10^3$ and $\log \sigma = 4.7$. It means that 68% of the devices has an on/off ratio between 320 and 7×10^3.[36] As for the case of contact angle and ellipsometry measurements, we observe intermediate values of the current for the pristine SAM, suggesting that just after its formation, the SAM contains a mixture of the two isomers. These measurements allow us to associate the cis isomer to the on state and trans isomer to the off state. We repeated these experiments at a macroscopic scale using eutectic GaIn drop contact (see Experimental Section). We qualitatively reproduced these results (see Supporting Information). We note that the C-AFM $I-V$ curves are almost symmetric while the molecule itself and the contacts (chemisorbed on one side and mechanical at the tip side) are asymmetric. It has been shown that asymmetries in the molecular junction produce asymmetric $I-V$.[38−40] However, the chemisorbed Au−S contact is separated from the azobenzene−thiophene moiety by a four-carbon atom saturated chain, and we surmize that this short alkyl chain can act as an additional contact resistance that counterbalances the contact asymmetry with respect to the more resistive mechanical molecule-tip side, leading to almost symmetrical $I-V$ curves.

Electronic Structures and First Principles Calculations. To explain the high switching ratio, we analyzed the $I-V$ traces in the cis and trans isomers with the transition voltage spectroscopy (TVS) method.[41] Recent works show that the TVS method gives a good determination of the position of the molecular orbitals with respect to the Fermi energy of the electrodes.[42,43] Figures 5a,b show typical $I-V$ curves (C-AFM contact) plotted as $\ln(I/V^2)$ *vs* $1/V$ for the negative and positive voltages. The bias (V_T) at the minimum of $\ln(I/V^2)$ directly determines the energy offset $\Phi = e|V_T|$ between the Fermi energy in the electrodes (the reference of energy being the Fermi energy at the grounded electrode) and the frontier orbitals of the molecules (whether it is the LUMO or HOMO is discussed below). Figure 5c shows the corresponding histograms for V_T (at both positive and negative biases) well fitted by a normal distribution. At negative bias, we get an energy offset $\Phi_{trans} \approx 1.76(\pm 0.08)$ eV and $\Phi_{cis} \approx 1.37(\pm 0.16)$ eV for the trans and cis isomers, respectively—these values are the mean values(standard deviation) of the fitted normal distribution shown in Figure 5c. At positive bias, we have $\Phi_{trans} \approx 1.91(\pm 0.04)$ eV and $\Phi_{cis} \approx 1.54(\pm 0.18)$ eV. The general trend is a reduction of the energy offset for the cis isomer. In previous works,[4,8] the increase in the conductance of the junction for the cis isomer was explained by a reduction in the tunnelling barrier length, that is, the length of the molecule. Assuming the same tunnel decay factor β of about 0.45 Å^{-1} for the two isomers in the classical expression of the conductance for a nonresonant tunnelling transport, $G = G_0 \exp(-\beta d)$, these authors consistently explained the switching ratio of about 25−30 observed in their experiments (G is the conductance, G_0 is an effective contact conductance and d is the tunnel barrier thickness, which is the thickness of the SAM). This approach is no longer valid in our case. Explaining a switching ratio $>1.5 \times 10^3$ would require a β value >1.3 Å^{-1}, a too high value for a conjugated molecule (β ≈ 0.4−0.6 Å^{-1} for conjugated molecules and 0.8−1 Å^{-1} for saturated molecules, *i.e.* alkyl chains).[44] Moreover, β depends on the tunnelling barrier height, and our observation of a change of Φ definitively excludes the hypothesis of a constant β value. The expression of the tunnelling de-

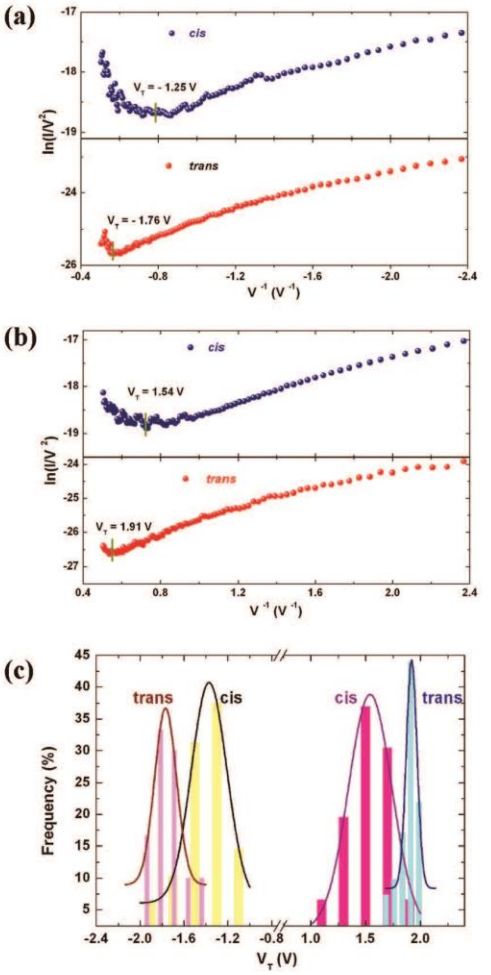


Figure 5. Plots of ln (I/V^2) versus $1/V$ for the cis and trans configurations at (a) negative and (b) positive voltages. (c) Histograms of the transition voltage V_T (voltage at the minimum of the ln (I/V^2) which determines the energy offset $\Phi = e|V_T|$. For C-AFM measurements, at negative voltages, the normal distribution (lines) gives $\Phi_{trans} = 1.76(\pm 0.08)$ eV—mean value μ with the standard deviation σ in brackets—for the trans isomer and $\Phi_{cis} = 1.37(\pm 0.16)$ eV for the cis isomer. At positive bias, we get: $\Phi_{trans} = 1.91(\pm 0.04)$ eV and $\Phi_{cis} = 1.54(\pm 0.18)$ eV.

© 2014 Tous droits réservés.

cay factor β is usually related to barrier height Φ by $\beta = (2(2m_0\Phi)^{1/2}/\hbar)\alpha$ where m_0 is the electron mass, e the electron charge, $\hbar$ the reduced Planck constant, and α is an unitless factor accounting for the tunnelling energy barrier shape and/or an effective mass (since we do not know the detail of the potential shape and the effective mass in the junction, $m^* = \alpha^2 m_0$, we take $\alpha = 1$ which stands for a rectangular barrier and $m^* = m_0$).[45,46] Assuming the same α value and pre-exponential contact conductance G_0 for the two isomers, and taking into account both the changes in the energy barrier and the barrier thickness, the current ratio is given by

$$\frac{I_{cis}}{I_{trans}} = \exp\left(\frac{2\sqrt{2m_0\alpha}}{\hbar}(d_{trans}\sqrt{\Phi_{trans}} - d_{cis}\sqrt{\Phi_{cis}})\right) \quad (1)$$

With the data previously measured by ellipsometry ($d_{cis} \approx 25$ Å; $d_{trans} \approx 29$ Å) and TVS ($\Phi_{cis} \approx 1.54$ eV; $\Phi_{trans} \approx 1.91$ eV, see Figure 5), this ratio is estimated to about 2.1×10^3. This value is in good agreement with the experimental one; despite being a crude estimation. The calculated value is highly sensitive to the numerical values in the exponential function, for example if we take $d_{trans} = 30$ Å (the error bar is ±1 Å for the ellipsometry), the ratio increases to about 7.6×10^3. However, all these estimated numbers are in agreement with the range of the experimental data (68% of the devices has an on/off ratio between 3.2×10^2 and 7×10^3, see Figure 4). If $\alpha_{trans} \approx \alpha_{cis}$ seems reasonable, there is no reason to have the same G_0 for the two isomers. With the molecules in the trans isomer, the C-AFM tip is mostly in contact with the terminal CH_3 group, while it is mainly in contact with the N═N bonds or the phenyl rings for the cis isomer. Since it is known that a saturated bond acts as a tunnel barrier,[47−49] the molecules are more weakly coupled electronically with the contact in that case (see DFT calculation below), and it is likely that $G_{0,cis} > G_{0,trans}$. This feature will further increase the cis/trans ratio. We believe that this feature can explain the larger ratio than that in the previous experiments of Mativetsky and co-workers.[4] In the cis conformer, in both experiments the C-AFM tip is mainly in contact with the N═N bond. These authors have measured a current of $\sim 10^{-9}$ A (at ±0.3 V) while we have $\sim 7 \times 10^{-9}$ A at the same bias (Figure 4a). Since the same tip (PtIr with same radius of ~20 nm) has been used, our larger value can be due to the higher load force in our experiments. For instance, an increase by a factor *ca.* 5−10 has been measured between 2 (as in Mativetsky's work) and 20−30 nN (used here, see Experimental Section) in previous C-AFM experiments.[37] It is difficult to push the comparison further since the molecules used in the two experiments do not have exactly the same length, but we can conclude that the conductances G_{cis} are of the same order of magnitude in the two cases. In the trans isomer, we measured $\sim 10^{-11}$ A (at ±0.3 V), or equivalently *ca.* $(1-2) \times 10^{-12}$ A (renormalized at 2 nN) while Mativetsky *et al.* reported *ca.* $(7-8) \times 10^{-11}$ A, that is, a conductance G_{trans} higher by a factor 35−80. Thus, the high on/off ratio in our experiments may be explained by the strong decrease of G_{trans} due to the presence, between the phenyl and the tip, of a CH_3 end-group acting as a tunnel barrier, while the tip is directly in contact with the phenyl group in the work of Mativetsky and co-workers. In other words, the contact conductance is larger in the cis than in the trans isomer ($G_{0,cis} > G_{0,trans}$). It is difficult to estimate these values without the help of specific experiments, usually done by measuring the conductance *versus* the length of a molecule and extrapolating at a null length. In the case of more simple molecules (alkyl chains) a factor 10−100 has been measured between the contact conductance of a chemisorbed contact and a physisorbed one.[50] If we assume $G_{0,cis} \approx G_{0,trans}$ in the experiments of Mativetsky *et al.*,[4] we can crudely estimate $G_{0,cis}/G_{0,trans} \approx 35-80$ as discussed above, a factor that can account for a part of the overall $(1.5-7) \times 10^3$ cis/trans ratio reported here. Nevertheless, contacts are full parts of the molecular device and we conclude that the high cis/trans ratio measured here is an intrinsic phenomenon due to configurationaly induced changes in the electronic structure of the metal−molecule−metal junction. This can be consistently explained by a combination of the variation of the SAM thickness, change in the electronic structure of the metal−molecules−metal junction, and change in the molecule−electrode coupling.

To probe this later hypothesis further, we performed first principles DFT calculations (see Experimental Section). Three main DFT results support the higher conductance of the cis isomer: (i) The frontier orbitals are more delocalized in the cis isomer than in the trans (Figure 6). (ii) In the cis state, the molecule is more strongly coupled with the electrode as evidenced by the presence of a stronger wave function mixing and the higher charge transfer (+0.38 electron on Au) than in the trans state (+0.26 e). (iii) The energy offset between the Fermi energy and the LUMO is reduced by at least 0.53 eV when the molecule switches from the trans to cis isomer (Figure 6). Although a direct comparison of this last value to the experimental one remains delicate,[51] the trend is consistent with the experimental observation of a reduction of the energy tunnel barrier height. The discrepancy between experiment and theory is more probably related to the fact that a single molecule is used for the calculation and then molecule−molecule interactions are not taken into account. It is known that such interaction leads to a reduction of the HOMO−LUMO gap.[52] Inversely, the energy offset between the Au Fermi energy and HOMO slightly increases when switching from trans to cis (Figure 6).

Switching Kinetics. Finally, we investigated the switching kinetics by following the time-dependent evolutions of the current (for practical reasons, we measured

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

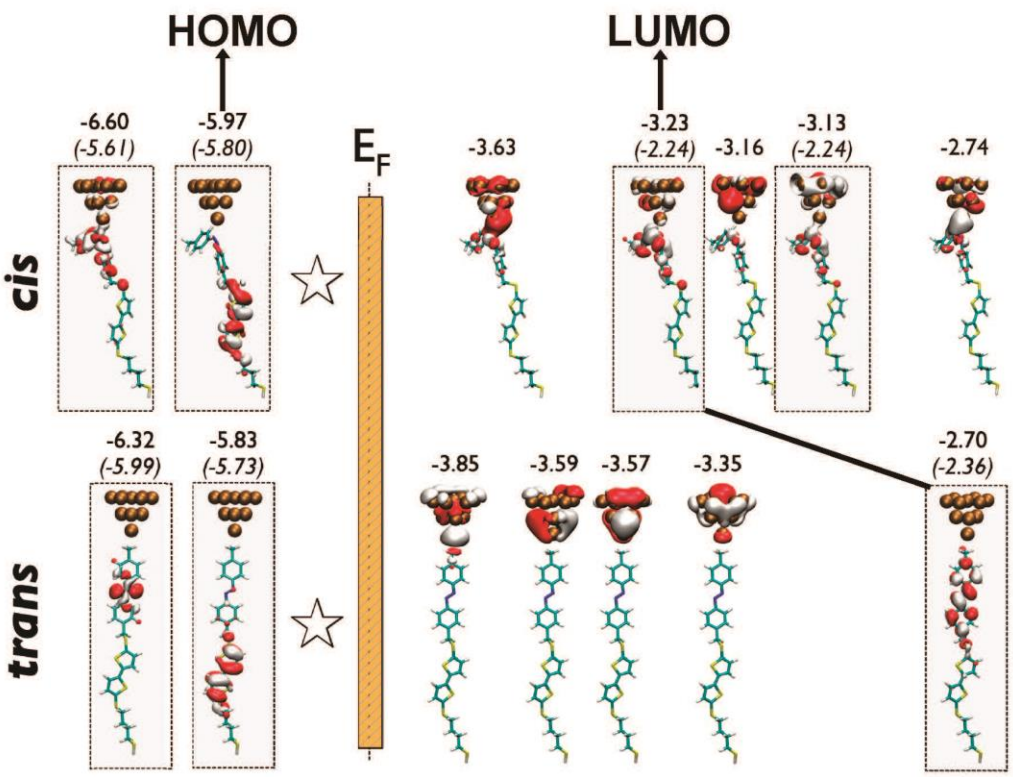


Figure 6. DFT calculations. Localization of the main frontier molecular orbitals (MOs) for the trans and cis isomers contacted by a gold tip as obtained by DFT calculations. We identified the MOs that originate from frontier MOs of isolated molecule by a light gray box. The star symbol indicates that two MOs centered on the Au11 electrode are not shown here. The DFT energy levels are given (in eV) for the couple Au/molecule while values in parentheses are the calculated levels for the isolated molecule.

the kinetics with the eGaIn drop, see Experimental Section) under irradiation by blue and UV lights. Before recording the kinetics of the trans-to-cis (cis-to-trans) isomerization under illumination with UV (or blue) light, the sample was submitted to lighting for 3 h with the blue (or UV) light so as to maximize the population of trans(cis) isomers, respectively. Each kinetic curve was measured with the same eGaIn tip. The following procedure was repeated: the tip was raised, the surface irradiated for 10 min, and the tip was lowered and put in contact with the surface to measure the $I-V$ characteristic. Since we did not use transparent substrate, the light irradiation and the $I-V$ measurements were not performed simultaneously. From these measurements, we generated the kinetic curves shown in Figure 7. Under UV light exposure (trans-to-cis), we can distinguish two exponential rate equations with characteristic time constants of 11 ± 1 min and 90 ± 8 min. Under blue light (cis-to-trans) only one is observed with a value of 20 ± 1 min. Note that this ratio of about 4.5 is consistent with the difference in light power density (70 μW/cm² for UV and 250 μW/cm² for blue lights, respectively). However, the shortest time constant under UV light concerns only a small fraction of the current (*i.e.*, a small number of molecules in the SAM) and, in the following, we concentrate on the slowest one which is the limiting factor. We determined the photonization cross-section by solving the usual first-order rate equations (master equations) given the fraction of molecules in the cis (C) and trans (T) conformation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \varphi T\sigma_{TC} - \varphi C\sigma_{CT}$$
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \varphi C\sigma_{CT} - \varphi T\sigma_{TC} \qquad (2)$$

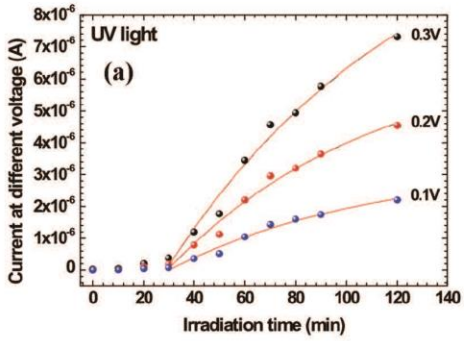
where φ is the photon flux and σ_{TC} and σ_{CT} are the trans-to-cis and cis-to-trans photoisomerization cross sections, respectively. This equation can be solved to give the following for UV light irradiation with initial boundary conditions $C = 0$ and $T = 1$,

$$C = \frac{\sigma_{TC}}{\sigma_{TC} + \sigma_{CT}}(1 - e^{-(\sigma_{TC}+\sigma_{CT})n}) \qquad (3)$$

and the following for blue light irradiation with initial boundary conditions $C = 1$ and $T = 0$,

$$T = \frac{\sigma_{CT}}{\sigma_{TC} + \sigma_{CT}}(1 - e^{-(\sigma_{TC}+\sigma_{CT})n}) \qquad (4)$$

© 2014 Tous droits réservés.



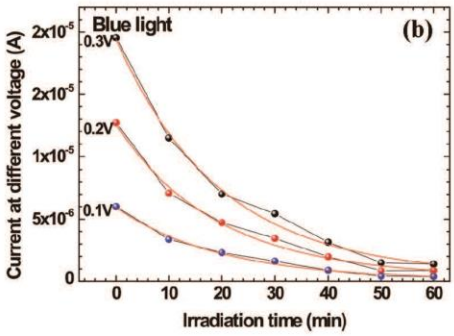


Figure 7. Evolution *versus* time of the current measured at different voltages (0.3, 0.2, and 0.1 V) under light exposition: (a) UV, trans-to-cis isomerization and (b) blue light, cis-to-trans isomerization. The lines correspond to the fits with a first-order rate equation (see text). Under, the UV light, the first 30 min are not taken into account (see text).

where the photon flux and time irradiation are combined to give the photon exposure $n = \varphi t$ (total number of photons per unit area). To determine C and T shown in Figure 8, we assume that the measured current is roughly proportional to the density of molecules in the cis conformation. Thus, we deduced $C(t)$ from data in Figure 7a by $C(t) = I(t)/I_\infty$ and $T(t)$ from data

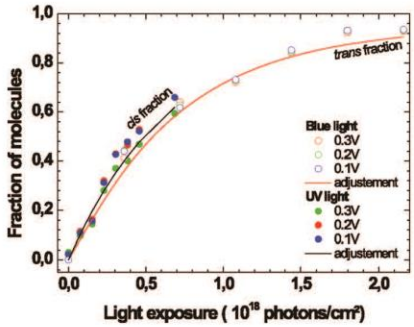


Figure 8. Evolution of the population of molecules in the cis and trans isomers as a function of the flux of photons irradiating the samples under a UV light (360 nm) and a blue light (480 nm), respectively. Before recording the trans to cis kinetics (at 360 nm), we illuminated the sample at 480 nm during 3 h to maximize the population of molecules in the trans isomer, and inversely before recording the cis to trans kinetics. The lines are the best fits of eqs 3 and 4 with the photoionization cross sections given in Table 1

TABLE 1. **Values of the Trans-to-Cis σ_{TC} and Cis-to-Trans σ_{CT} Photoionization Cross Sections. In Our Experiments, Uncertainties Represent the Dispersion for Measurements Taken at Various Voltages Applied on the Samples**

	σ_{TC} (cm²)	σ_{CT} (cm²)	refs
UV light (360 nm)	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-18}$	$(5.4 \pm 2.0) \times 10^{-20}$	this work
	2.3×10^{-23}	2.3×10^{-23}	53
	$(4 \pm 1) \times 10^{-18}$		54
blue light (480 nm)	$(3.9 \pm 0.8) \times 10^{-20}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-18}$	this work
	1.7×10^{-23}	2.3×10^{-23}	53
		$(2.5 \pm 0.9) \times 10^{-19}$	54

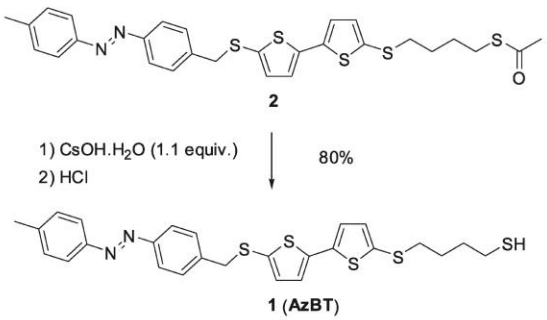
in Figure 7b by $T(t) = 1 - I(t)/I_0$ where I_0 is the current at $t = 0$ and I_∞ is the saturation current extrapolated from data in Figure 7a. $C(t)$ and $T(t)$ *versus* n are given in Figure 8 and fitted with eqs 3 and 4. Considering that $C = 0$, $T = 1$, and all molecules trans as the initial conditions of the kinetics equations under UV-light (trans-to-cis) and $C = 1$, $T = 0$, and all molecules cis under blue-light (cis-to-trans) is a strong hypothesis. While we cannot exclude that a fraction of molecules in the SAMs cannot switch, or that the cis-to-trans and trans-to-cis transformation are incomplete, these initial conditions seem reasonable according to thickness measurements by ellipsometry (see above, Monolayer Formation and Characterization). Table 1 gives the fitted (fits are the full lines in Figure 8) values of σ_{TC} and σ_{CT}. They are compared with the values of two others experiments on monolayers of azobenzene derivatives.[12,53,54] Our values are very close to those measured by sum-frequency generation vibrational spectroscopy on a SAM of azobenzene linked to Au surface through a linker system composed of a tripodal unit and an adamantane core.[54] Compared to the data in ref 53, we obtain larger photoionization cross sections and a clear asymmetrical behavior, $\sigma_{TC} > \sigma_{CT}$ under UV light and $\sigma_{CT} > \sigma_{TC}$ under blue light, whereas $\sigma_{CT} \approx \sigma_{TC}$ in ref 53. This feature may be due to differences in the molecular arrangement in the monolayers in both experiments. In ref 53, the azobenzenes are lying flat on the surface and are decoupled by short (≈ 3.2 Å) *tert*-butyl legs. On the contrary, in our case, as in ref 54, the photoisomerizable azobenzene is strongly "mechanically" and "electronically" decoupled from the metal surface by a long linker (≈ 14 Å for the four-carbon atom alkyl and the bithiophene), and the measured photoionization cross sections are on a par with the known value for the azobenzene family in solution. Such results illustrate the important role of the spacer in the dynamical behavior of azobenzene derivatives self-assembled on a solid surface.

CONCLUSIONS

Self-assembled monolayers of a new azobenzene–thiophene derivative exhibit high on/off conductance ratio upon configurational change, with

© 2014 Tous droits réservés.

the higher conductance state associated to a cis isomer of the azobenzene moiety. In the framework of a nonresonant tunneling transport through the metal−molecule−metal (at low bias) this ratio is satisfactorily explained by considering a combined modification of both the tunnel barrier length (*i.e.*, decrease in the length of the molecule in the cis form) and a lowering of the energy position of the LUMO with respect to the electrode Fermi energy for the cis isomer. First principles DFT calculations support our conclusions and clearly demonstrate a better delocalization of frontier orbitals, as well as a stronger electronic coupling between the azobenzene moiety and the electrodes, in the cis configuration rather than in the trans one. These results allow us to envision these molecules as building blocks for fast (with $\sigma \approx 10^{-18}$ cm^2 switching time *ca.* 1−10 μs could be achieved, in principle, with a high intensity light source) solid-state molecular switch and memory devices with a high on/off conductance ratio.



Scheme 1. Chemical structures of the molecules.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of the Self-Assembled Monolayers. The synthesis of titled compound **1** (AzBT) is obtained in 80% yields from precursor **2** after a saponification reaction of the thioester group by treatment with cesium hydroxide followed by the addition of hydrochloric acid (Scheme 1). Details on the synthesis and characterization of these molecules are given elsewhere.[55]

We prepared gold Au(111) substrates by evaporating 10 nm of titanium to promote adhesion and 100 nm of gold onto cleaned silicon substrate using an e-beam evaporator. We used a low deposition rate (1 Å · s^{-1}) at 10^{-8} Torr to minimize the roughness. Before grafting the molecules, we cleaned the Au substrates by piranha attack ($^1/_3$ H_2O_2 30% and $^2/_3$ concentrated H_2SO_4 96%) during 15 min, followed by an immersion in a dilute aqua regia solution (3:1:16 HCl 37%:HNO_3 65%:H_2O) during 5 min to reduce gold roughness (≈ 1.7 nm rms). For the SAM fabrication, we exposed this freshly cleaned gold surface to 1 mM solution of **1** in dichloromethane during 72 h. The reaction took place in a glovebox with a controlled atmosphere (N_2 with <1 ppm of water and oxygen) and in the dark. Then, we rinsed the treated substrates with dichloromethane followed by a cleaning in an ultrasonic bath of dichloromethane during 5 min. A stable cyclic voltammetry (CyV) trace of monolayer of **1** exhibits a reversible one-electron oxidation wave at $E_{pa}^1 = 0.98$ V associated with a reduction peak potential at 0.95 V measured during the reduction back sweep. CyV analysis of the monolayer has been carried out at different scan rates ranging from 50 to 8000 mV/s. The linear variation of the peak current *versus* scan rate and the invariance of $E_{pa}^1 = 0.98$ V with scan rate confirm that molecules **1** are immobilized on the electrode surface. The surface coverage has been determined by integration of the voltammetric peak after correction for double layer charge. A value of *ca.* 4 × 10^{-10} mol · .cm^{-2} was obtained for the monolayer of **1**, indicative of a densely close-packed monolayer.

Contact-Angle Measurements. We measured the water contact angle with a remote-computer controlled goniometer system (DIGIDROP by GBX, France). We deposited a drop (10−30 μL) of deionized water (18MΩ · cm^{-1}) on the surface, and the projected image was acquired and stored by the computer. Contact angles were extracted by contrast contour image analysis software. These angles were determined a few seconds after application of the drop. These measurements were carried out in a clean room (ISO 6) where the relative humidity (50%) and the temperature (22 °C) are controlled. The precision with these measurements are ±2°.

Spectroscopic Ellipsometry. We recorded spectroscopic ellipsometry data in the visible range using an UVISEL (Jobin Yvon Horiba) spectroscopic ellipsometer equipped with a DeltaPsi 2 data analysis software. The system acquired a spectrum ranging from 2 to 4.5 eV (corresponding to 300−750 nm) with intervals of 0.1 eV (or 15 nm). Data were taken at an angle of incidence of 70°, and the compensator was set at 45.0°. We fitted the data by a regression analysis to a film-on-substrate model as described by their thickness and their complex refractive indexes. First, we recorded a background before monolayer deposition for the gold-coated substrate. Second, after the monolayer deposition, we used a two-layer model (substrate/SAM) to fit the measured data and to determine the SAM thickness. We used the previously measured optical properties of the gold-coated substrate (background), and we fixed the refractive index of the organic monolayer at 1.50. The usual values in the literature for the refractive index of organic monolayers are in the range 1.45−1.50.[56,57] We can notice that a change from 1.50 to 1.55 would result in less than 1 Å error for a thickness less than 30 Å. We estimated the accuracy of the SAM thickness measurements at ±1 Å.

XPS Measurements. We performed XPS measurements to control the chemical composition of the SAMs and to detect any contaminant. We used a Physical Electronics 5600 spectrometer fitted in an UHV chamber with a residual pressure of 2 × 10^{-10} Torr. High resolution spectra were recorded with a monochromatic Al Kα X-ray source (hν = 1486.6 eV), a detection angle of 45° as referenced to the sample surface, an analyzer entrance slit width of 400 mm and with an analyzer pass energy of 12 eV. In these conditions, the overall resolution as measured from the full-width half-maximum (fwhm) of the Ag $3d_{5/2}$ line is 0.55 eV. Semiquantitative analyses were completed after standard background subtraction according to Shirley's method.[58] Peaks were decomposed by using the Voigt functions and a least-squares minimization procedure and by keeping constant the Gaussian and Lorentzian broadenings for each component of a given peak.

Electrical Measurements. We performed current−voltage measurements by conducting atomic force microscopy (C-AFM) in ambient air (Dimension 3100, Veeco), using a PtIr coated tip (tip radius of curvature less than 25 nm, force constant in the range 0.17−0.2 N/m). Placing the conducting tips at a stationary point contact formed nanojunctions. A square grid of 10 × 10 is defined with a lateral step of 2 nm. At each point, 10 *I*−*V* curves are acquired and averaged. Out of the 100 *I*−*V* traces, some are eliminated due to lateral drift of the C-AFM setup and about 40 *I*−*V* "mechanically stable" traces are used for statistics. The load force was adjusted in the range 20−30 nN and measured by force−distance curves with the controlling software of the Dimension 3100. The bias was applied on the Au substrate, and the tip was grounded through the input of the current amplifier. We focused the light from a xenon lamp to an optical fiber. We used two dichroic filters centered at 360 and 480 nm. At the output of the optical filter, the SAMs were irradiated on about 1 cm^2 at power density of 70 μW/c^2 (at 360 nm) and 250 μW/c^2 (at 480 nm). Because of the size and design of the Dimension 3100, it is not easily possible to bring the optical fiber close to the C-AFM tip, thus the light irradiation was not done with the C-AFM tip contacting the monolayer. We moved the sample

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

mounted on the chuck back and forth between AFM tip area and the illumination area located nearby on the Dimension 3100 platform. We also used Eutectic GaIn drop contact (eGaIn 99.99%, Ga:In; 75.5:24.5 wt % from Alfa Aesar). We used a method close to the one developed by Chiechi *et al.*[59] We formed a drop of eGaIn at the extremity of a needle fixed on a micromanipulator. By displacing the needle, we brought the drop into contact with a sacrificial surface, and we retracted the needle slowly. By this technique, we formed a conical tip of eGaIn with a diameter ranging from 50 to 200 μm (corresponding to contact area ranging from 10^{-5} to 10^{-3} cm^2). This conical tip was then put into contact with SAM (under control with a digital video camera). Voltage was applied on the eGaIn drop. The contact area was also determined by measuring the 1 MHz capacity of the junction and assuming a relative permittivity of $\varepsilon_R = 2.2$ for the SAM.

First Prindples Calculations. Quantum chemical density functional theory (DFT) calculations were performed with the NWChem software package.[60] We used a 6-31G basis set for carbon, nitrogen, sulfur, and hydrogen atoms in conjunction with the B3LYP functional for exchange and correlation. For gold atoms, the LANL2DZ basis set was used to describe the 19 valence and 60 core electrons. The isolated molecular structure of the AzBT was fully optimized without symmetry constraints using the quasi-Newton method until a gradient convergence factor better than 10^{-5} Hartree/Bohr was reached. Several starting geometries were considered during this optimization process, and only the most stable final structures (cis and trans) were conserved. The electronic structures of the Au_{11}-AzBT ($^2A_1$ states) were obtained from the optimized AzBT molecule where we placed a fixed Au_{11} cluster at virtually the same distance (0.2 nm) from cis or trans AzBT molecule. The relative stability of the species was calculated with respect to the ground state geometry.

Acknowledgment. This work was financially supported by ANR-PNANO under the OPTOSAM project (No. ANR-06-NANO-016).

Supporting Information Available: Current−voltage curves at a macroscopic scale (Hg drop) and corresponding discussion; Figures S1 and S2. This material is available free of charge *via* the Internet at http://pubs.acs.org.

REFERENCES AND NOTES

1. Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M. M.; Feringa, B.; Rudolf, P. Synthetic Light-Activated Molecular Switches and Motors on Surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 407–434.
2. Kronemeijer, A. J.; Akkerman, H. B.; Kudernac, T.; van Wees, B. J.; Feringa, B.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. Reversible Conductance Switching in Molecular Devices. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1467–1473.
3. Kumar, A. S.; Ye, T.; Takami, T.; Yu, B.-C.; Flatt, A. K.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. Reversible Photoswitching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1644–1648.
4. Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samori, P. Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal−Molecule−Metal Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192–9193.
5. Wen, Y.; Yi, W.; Meng, L.; Feng, M.; Jiang, G.; Yuan, W.; Zhang, Y.; Gao, H.; Jiang, L.; Song, Y. Photochemical-Controlled Switching Based on Azobenzene Monolayer Modified Silicon (111) Surface. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14465–14468.
6. van der Molen, J. S.; Liao, J.; Kudernac, T.; Agustsson, J. S.; Bernard, L.; Calame, M.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Schönenberger, C. Light-Controlled Conductance Switching of Ordered Metal−Molecule−Metal Devices. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 76–80.
7. Zhang, X.; Wen, Y.; Li, Y.; Li, G.; Du, S.; Guo, H.; Yang, L.; Jiang, L.; Gao, H.; Song, Y. Molecularly Controlled Modulation of Conductance on Azobenzene Monolayer-Modified Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8288–8293.
8. Ferri, V.; Elbing, M.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samori, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A. Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407–3409.
9. Delorme, N.; Bardeau, J. F.; Bulou, A.; Poncin-Epaillard, F. Azobenzene-Containing Monolayer with Photoswitchable Wettability. *Langmuir* **2005**, *21*, 12278–12282.
10. Wan, P.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Wang, Z.; Zhang, X. Tuning Surface Wettability Through Photocontrolled Reversible Molecular Shuttle. *Chem. Commun.* **2008**, *44*, 5710–5712.
11. Dietrich, P.; Michalik, F.; Schmidt, R.; Gahl, C.; Mao, G.; Breusing, M.; Raschke, M.; Priewisch, B.; Elsässer, T.; Mendelsohn, R.; *et al.* An Anchoring Strategy for Photoswitchable Biosensor Technology: Azobenzene-Modified SAMs on Si(111). *Appl. Phys. A* **2008**, *93*, 285–292.
12. Comstock, M. J.; Levy, N.; Kirakosin, A.; Cho, J.; Lauterwasser, F.; Harvey, J. H.; Strubbe, D. A.; Fréchet, J. M. J.; Trauner, D.; Louie, S. G.; *et al.* Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 038301.
13. Suda, M.; Kameyama, N.; Ikegami, A.; Einaga, Y. Reversible Phototuning of the Large Anisotropic Magnetization at the Interface between a Self-Assembled Photochromic Monolayer and Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 865–870.
14. Ahonen, P.; Laaksonen, T.; Schiffrin, D. J.; Kontturi, K. Photoswitching Electron Transport Properties of an Azobenzene Containing Thiol-SAM. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4898–4901.
15. Katsonis, N.; Kudernac, T.; Walko, M.; Van der Molen, S.; Van Wees, B.; Feringa, B. Reversible Conductance Switching of Single Diarylethenes on a Gold Surface. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397–1400.
16. Dulic, D.; van der Molen, S. J.; Kudernac, T.; Jonkman, H. T.; de Jong, J. J. D.; Bowden, T. N.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; van Wees, B. J. One-Way Optoelectronic Switching of Photochromic Molecules on Gold. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.
17. del Valle, M.; Gutierrez, R.; Tejedor, C.; Cuniberti, G. Tuning the Conductance of a Molecular Switch. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 176–179.
18. Zhang, C.; Du, M. H.; Cheng, H. P.; Zhang, X. G.; Roitberg, A. E.; Krause, J. L. Coherent Electron Transport Through an Azobenzene Molecule: A Light-Driven Molecular Switch. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 158301.
19. Zhang, C.; He, Y.; Cheng, H.-P.; Xue, Y.; Ratner, M. A.; Zhang, X. G.; Krstic, P. Current−Voltage Characteristics Through a Single Light-Sensitive Molecule. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 125445.
20. Yasuda, S.; Nakamura, T.; Matsumoto, M.; Shigekawa, H. Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16430–16433.
21. Nozaki, D.; Cuniberti, G. Silicon-Based Molecular Switch Junctions. *Nano Res.* **2009**, *2*, 648–659.
22. Vance, L.; Willey, T. M.; Nelson, A. J.; van Buuren, T.; Bostedt, C.; Terminello, L. J.; Fox, J. A. XAS and XPS Characterization of Monolayers Derived from a Dithiol and Structurally Related Disulfide-Containing Polyamides. *Langmuir* **2002**, *18*, 8123–8128.
23. Bourg, M. C.; Badia, A.; Lennox, R. B. Gold−Sulfur Bonding in 2D and 3D Self-Assembled Monolayers: XPS Characterization. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6562–6567.
24. Beulen, M. W. J.; Bugler, J.; Lammerink, B.; Geurts, F. A. J.; Biemond, M. E. F.; van Leerdam, K. G. C.; van Veggel, F. C. J. M.; Engbersen, J. F. J.; Reinhoudt, D. N. Self-Assembled Monolayers of Heptapodant β-Cyclodextrins on Gold. *Langmuir* **1998**, *14*, 6424–6429.
25. Rieley, H.; Kendall, G. K.; Zemicael, F. W.; Smith, T. L.; Yang, S. X-ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanethiol on Au. *Langmuir* **1998**, *14*, 5147–5153.
26. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Copper, Silver, and Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

27. Castner, D. G.; Hinds, K.; Grainger, D. W. X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 5083–5086.
28. *CS MOPAC*; Cambridge Soft Corporation: Cambridge, MA, 1996.
29. Feng, C. L.; Qu, G.; Song, Y.; Jiang, L.; Zhu, D. Surface Arrangement of Azobenzene Moieties in Two Different Azobenzene-Derived Langmiur–Blodgett Films. *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 1343–1347.
30. El Garah, M.; Palmino, F.; Cherioux, F. Reversible Photoswitching of Azobenzene-Based Monolayers Physisorbed on a Mica Surface. *Langmuir* **2010**, *26*, 943–949.
31. Folkers, J. P.; Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold: Comparisons of Monolayers Containing Mixtures of Short- and Long-Chain Constituents with CH_3 and CH_2OH Terminal Groups. *Langmuir* **1992**, *8*, 1330–1341.
32. Ruslim, C.; Ichimura, K. Spectroscopic and Thermal Isomerization Characteristics of 3,3′-Dialkoxy and Dialkanoyloxy Azobenzenes. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2704–2707.
33. Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samori, P. Cooperative Light-Induced Molecular Movements of Highly Ordered Azobenzene Self-Assembled Monolayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 9937–9942.
34. Evans, S. D.; Johnson, S. R.; Ringsdorf, H.; Williams, L. M.; Wolf, H. Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Gold Surfaces. *Langmuir* **1998**, *14*, 6436–6440.
35. Kim, T.-W.; Wang, G.; Lee, H.; Lee, T. Statistical Analysis of Electronic Properties of Alkanethiols in Metal–Molecule–Metal Junctions. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 315204.
36. If X is a random variable with a normal distribution, then $Y = \exp(X)$ has a log-normal distribution; likewise, if Y is log-normally distributed, then $\log(Y)$ is normally distributed. If m and s are the mean value and standard deviation of normal distribution of $\log(Y)$, we denote $\log \mu$ the log-mean ($=10^m$) and $\log \sigma$ the log standard deviation ($=10^s$) of the log-normal distribution of Y. All results are given as $\log \mu(\log \sigma)$ unless otherwise specified. Thus, 68% of the measured data are between $\log \mu/\log \sigma$ and $\log \mu \times \log \sigma$.
37. Wold, D. J.; Frisbie, C. D. Fabrication and Characterization of Metal–Molecule–Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5549–5556.
38. Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Yang, J. C.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R. Metal–Molecule Contacts and Charge Transport Across Monomolecular Layers: Measurement and Theory. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 086802.
39. Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, H. B.; Mayor, M.; Löhneysen, H. v. Driving Current through Single Organic Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804.
40. Lenfant, S.; Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Vuillaume, D. Molecular Rectifying Diodes from Self-Assembly on Silicon. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 741–746.
41. Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal–Molecule–Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801.
42. Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy. *ACS Nano* **2008**, *2*, 827–832.
43. Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J. Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3909–3913.
44. Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S. M.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881–1890.
45. Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A. Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035416.
46. Holmlin, R. E.; Haag, R.; Chabinyc, M. L.; Ismagilov, R. F.; Cohen, A. E.; Terfort, A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–insulator–metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075–5085.
47. Mann, B.; Kuhn, H. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4398–4405.
48. Boulas, C.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F.; Vuillaume, D. Suppression of Charge Carrier Tunneling through Organic Self-Assembled Monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4797–4800.
49. Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Allan, G.; Delerue, C. Electronic Structure of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayer–Silicon Heterostructure. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16491–16498.
50. Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effects of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14287–14296.
51. Although the behaviour of the small Au_{11} cluster should reproduce the main electronic features of an extended system, the determination of a comparable Fermi level to experiment would necessite the investigation of much larger clusters with converged electronic properties. In addition, we modeled the upper electrode (AFM tip or eGaIn) by a gold electrode which obviously cannot be directly compared to experimental data.
52. Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J. P.; Brédas, J. L. Interchain Interactions in Organic π-Conjugated Materials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, And Charge Transport. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053–1067.
53. Comstock, M. J.; Levy, N.; Cho, J.; Berbil-Bautista, L.; Crommie, M. F.; Poulsen, D. A.; Frechet, J. M. J. Measuring Reversible Photomechanical Switching Rates for a Molecule at a Surface. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 123107–3.
54. Wagner, S.; Leyssner, F.; Kördel, C.; Zarwell, S.; Schmidt, R.; Weinelt, M.; Rück-Braun, K.; Wolf, M.; Tegera, P. Reversible Photoisomerization of an Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayer Probed by Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242–6248.
55. Karpe, S.; Ocafrain, M.; Smaali, K.; Lenfant, S.; Vuillaume, D.; Blanchard, P.; Roncali, J., Oligothiophene-Derivatized Azobenzene as Immobilized Photoswitchable Conjugated Systems. Chem. Commun. **2010**, DOI: 10.1039/c002072a.
56. Parikh, A. N.; Allara, D. L.; Ben Azouz, I.; Rondelez, F. An Intrinsic Relationship between Molecular Structure in Self-Assembled *n*-Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7577–7590.
57. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir–Blodgett to Self-Assembly*; Academic: Boston, MA, 1991.
58. Shirley, D. A. High-Resolution X-ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.
59. Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. Eutectic Gallium–Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem., Inter. Ed.* **2008**, *47*, 142–144.
60. Bylaska, E. J.; de Jong, W. A.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Valiev, M.; Wang, D.; Apra, E.; Windus, T. L.; Hammond, J.; *et al. NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, version 5.1.1; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, 2009.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

CONCLUSION DU MEMOIRE

A partir de cette synthèse des travaux réalisés en 10 ans à l'IEMN, nous dégageons plusieurs tendances étudiées en parallèle pour faire évoluer le domaine de l'électronique moléculaire :

- Tout d'abord par la réalisation technologique de jonctions moléculaires à base de SAMs. Nous avons réalisé expérimentalement de nombreux type de jonctions par : électrodes coplanaires (espacées de 50 µm à 16 nm), masque mécanique, nanopore, contact avec une électrode liquide (eGaIn et Hg) et *Conducting* AFM. Ces mesures sont réalisées un grand nombre de fois afin d'obtenir les histogrammes de conductance.
- Par l''étude des mécanismes de conduction électronique au sein de la SAM par TVS, et réalisée sur de nombreuses jonctions moléculaires contenant des SAMs d'alkyles. Nous montrons l'intérêt de la méthode TVS pour détecter la présence d'oxyde dans la jonction à base de molécules alkyles. De plus, pour les jonctions sans oxyde, cette méthode par TVS permet d'estimer le début de la queue de la densité d'états participant à la conduction, comme le montre la comparaison entre la TVS et les mesures de spectroscopie UPS et IPES.
- Le dernier axe de cette synthèse repose sur la réalisation de fonction au sein de la jonction moléculaire. Nous démontrons que la jonction n'est pas uniquement un composant passif comme une simple résistance mais également un système qui peut traiter ou stocker une information. Nous avons vu que cette jonction peut détecter la présence d'un cation Pb^{2+} en modifiant sa conductance en présence de cet ion. Un autre exemple de traitement d'information a été présenté en réalisant un transistor à l'aide d'une SAM comme canal conducteur, fonctionnant à faible tension et avec des mobilités comparables à celles mesurées sur des transistors organiques. En outre, la démonstration d'une fonction mémoire au sein de jonctions moléculaires à base de molécules constituées d'un groupement azobenzène a été réalisée. Cette mémoire électro-optique est capable de changer réversiblement de conductance en fonction de son isomérisation. Des ratios de conductivité très élevés ont été mesurés sur ces molécules (jusqu'à 7.103 à 1,5V).

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

PROJET DE RECHERCHE

En se basant sur les travaux présentés précédemment, nous identifions plusieurs perspectives de recherche pour la suite de ces travaux dans le domaine de l'électronique moléculaire.

Les perspectives à court terme reposent surtout sur les trois projets initiés cette année : SYNAPTOR, SYMONE et FOST détaillés en annexe. Tout d'abord les deux premiers projets, comprennent tous deux une partie sur l'étude électrique de molécules qui changent de conformation. L'objectif est de mesurer dans une jonction moléculaire la conductance de la molécule dans ses différentes conformations, et de détecter un changement de conductance selon la configuration. Pour cette étude plusieurs systèmes sont envisagés. Tout d'abord, nous continuerons d'étudier des molécules photo-excitables à base de groupements azobenzènes mais avec de nouvelles architectures. Cette famille de molécules est bistable avec deux états réversibles *cis* et *trans* excitables optiquement et éventuellement par un champ électrique élevé et contrôlé. Ces molécules mémoires à base d'azobenzène seront ensuite utilisées pour tapisser la surface de nanoparticules d'or (de l'ordre de 10 nm de diamètre). Les propriétés électriques de cette boite quantique avec une enveloppe dont la conductance peut être contrôlée, seront étudiées par microscopie à champ proche. Ces nanoparticules d'or fonctionnalisées seront ensuite utilisées comme élément de stockage de charge électrique dans des memristor : les OG-NOMFET (*Optically-Gated Nanoparticle Organic Memory Field-Effect Transistor*). Le rôle de la molécule bistable autour de la nanoparticule est ici de contrôler l'isolation électrique du nano-objet : lorsque la molécule est dans l'état ON, l'ajout ou le retrait de charge électrique dans la nanoparticule est facilité, tandis que pour l'état OFF la nanoparticule conservera plus facilement les charges stockées. Puis, des circuits avec plusieurs de ces OG-NOMFET intégrés seront réalisés pour la résolution de problèmes simples. Ensuite dans le projet FOST, nous étudions des molécules avec 4 configurations différentes : deux états optiques réversibles (des groupements diaryléthènes ici) associés à deux états de protonations réversibles d'un groupement benzobis(imidazole) (voir Figure 43). Notre objectif dans ce projet, est de pouvoir discerner une différence de conductance entre ces 4 états de la molécule. Pour cela nous devrons former des jonctions bien contrôlées et permettant l'interaction de la molécule avec la lumière et également avec une base ou un acide.

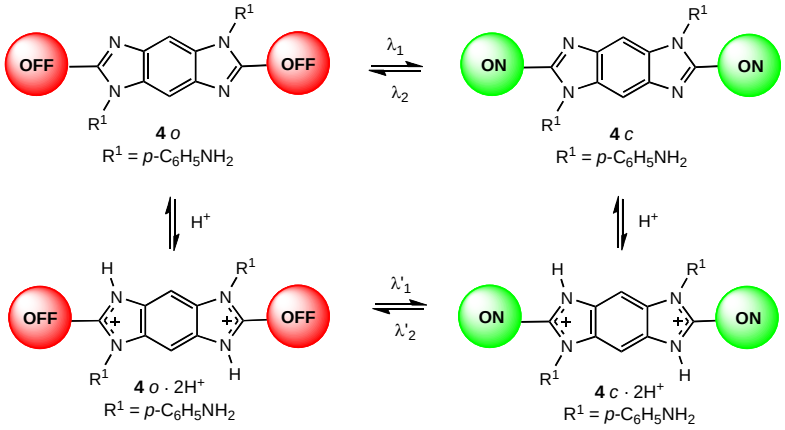


Figure 43 : Molécule mémoire à 4 états, contrôlable (2 par irradiation et 2 par protonation) étudiée dans le cadre du projet Fost. Le groupement photochrome est constitué d'un diaryléthène, symbolisé ici par son état conducteur fermé (ON) ou ouvert (OFF)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

A plus long terme les perspectives envisageables portent, tout d'abord sur la démonstration de nouvelles fonctions moléculaires au sein de la jonction moléculaire. L'étude de molécules dont la conformation et donc la conductance peuvent changer uniquement sous l'effet d'un champ électrique ouvre de nombreuses possibilités pour la réalisation de mémoire intégrée tout électrique. De même, l'utilisation de molécules ayant la propriété de réagir sélectivement avec une molécule à détecter permettrait de venir réaliser des capteurs très sensibles. Le principe repose sur le changement de conductance de la molécule formant la jonction après interaction avec la molécule à détecter. Ensuite, la réalisation technologique de jonctions moléculaires doit encore être étudiée pour réduire la dispersion des histogrammes de conductance, ce qui est le signe d'un meilleur contrôle de la jonction. Et également se diriger vers des systèmes tout intégrés (dans une technologie hybride silicium et moléculaire), pour la réalisation de composants moléculaires fonctionnels. Une dernière perspective dans le cadre du développement de la spintronique moléculaire serait d'étudier les propriétés de transport électronique dans ces jonctions moléculaires en présence d'un champ magnétique et en utilisant des électrodes ferromagnétiques. En effet, le nouveau domaine de la spintronique moléculaire (où seule une poignée de résultats existent sur des nano-objets moléculaires connectés par des électrodes ferromagnétiques) peut ouvrir de nouvelles voies pour la fabrication de mémoires et de capteurs, mais aussi pour la conception de nouveaux éléments logiques pour aller au-delà de la technologie CMOS, et ceci éventuellement à faible coût. D'où notre idée de partir de notre savoir-faire sur les jonctions moléculaires pour développer un ensemble d'outils dans un domaine où seule une poignée de résultats existent.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

BIBLIOGRAPHIE

1. Lenfant, S.; Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Vuillaume, D., Molecular rectifying diodes from self-assembly on silicon. *Nano Letters* **2003,** *3* (6), 741-746.
2. Vuillaume, D.; Lenfant, S.; Krzeminski, C.; Allan, G.; Delerue, C., Self-assembled molecular rectifying diodes on silicon: Synthesis, experimental and theoretical charge transport studies. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2003,** *226*, U388-U389.
3. Cros, S.; Firon, M.; Lenfant, S.; Trouslard, P.; Beck, L., Study of thin calcium electrode degradation by ion beam analysis. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **2006,** *251* (1), 257-260.
4. Mann, B.; Kuhn, H., Tunneling through fatty acid salt monolayers. *J. Appl. Phys.* **1971,** *42* (11), 4398-4405.
5. Aviram, A.; Ratner, M. A., Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974,** *29* (2), 277-283.
6. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Schlittler, R. R.; Chavy, C., Electronic transparence of a single C_{60} molecule. *Phys. Rev. Lett.* **1995,** *74* (11), 2102-2105.
7. Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M., Conductance of a molecular junction. *Science* **1997,** *278*, 252-254.
8. Nitzan, A., Electron transmission through molecules and molecular interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001,** *52*, 681.
9. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A., Electronics using hybrid-molecular and monomolecular devices. *Nature* **2000,** *408*, 541-548.
10. Venkataraman, S. V. A. a. L.; Issue, S., Molecular electronics. Nature Nanotechnology, 2013; Vol. 8, pp 377-467.
11. Guo, X.; Whalley, A.; Klare, J. E.; Huang, L.; O'Brien, S.; Steigerwald, M.; Nuckolls, C., Single-Molecule Devices as Scaffolding for Multicomponent Nanostructure Assembly. *Nano Letters* **2007,** *7* (5), 1119-1122.
12. Di Ventra, M.; Lang, N. D., Transport in nanoscale conductors from first principles. *Phys. Rev. B* **2001,** *65*, 045402.
13. Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L., Single-molecule circuits with well-defined molecular conductance. *Nano Lett.* **2006,** *6* (3), 458-462.
14. Kiguchi, M.; Tal, O.; Wohlthat, S.; Pauly, F.; Krieger, M.; Djukic, D.; Cuevas, J. C.; Van Ruitenbeek, J. M., Highly Conductive Molecular Junctions Based on Direct Binding of Benzene to Platinum Electrodes. *Phys. Rev. Lett.* **2008,** *101* (4), 4.
15. Tal, O.; Kiguchi, M.; Thijssen, W. H. A.; Djukic, D.; Untiedt, C.; Smit, R. H. M.; van Ruitenbeek, J. M., Molecular signature of highly conductive metal-molecule-metal junctions. *Phys. Rev. B* **2009,** *80*, 085427.
16. Haga, M.; Kobayashi, K.; Terada, K., Fabrication and functions of surface nanomaterials based on multilayered or nanoarrayed assembly of metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2007,** *251*, 2688-2701.
17. Lehn, J.-M., Supramolecular chemistry-scope and perpspectives. Molecules, supermolecules and molecular devices (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988,** *27*, 89-112.
18. Jung, D. R.; Czanderna, A. W., Chemical and physical interactions at metal/self-assembled organic monolayer interfaces. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **1994,** *191*, 1-54.
19. Binnig, G.; Rohrer, H., SCANNING TUNNELING MICROSCOPY. *Helvetica Physica Acta* **1982,** *55* (6), 726-735.
20. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., ATOMIC FORCE MICROSCOPE. *Physical Review Letters* **1986,** *56* (9), 930-933.
21. Widawsky, J. R.; Chen, W.; Vázquez, H.; Kim, T.; Breslow, R.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L., Length-Dependent Thermopower of Highly Conducting Au–C Bonded Single Molecule Junctions. *Nano Letters* **2013,** *13* (6), 2889-2894.
22. Popoff, R. T. W.; Kavanagh, K. L.; Yu, H.-Z., Preparation of ideal molecular junctions: depositing non-invasive gold contacts on molecularly modified silicon. *Nanoscale* **2011,** *3* (4), 1434-1445.
23. Son, J. Y.; Song, H., Molecular scale electronic devices using single molecules and molecular monolayers. *Current Applied Physics* **2013,** *13* (7), 1157-1171.
24. Jia, C.; Guo, X., Molecule-electrode interfaces in molecular electronic devices. *Chemical Society Reviews* **2013,** *42* (13), 5642-5660.
25. Chen, S.; Zhao, Z.; Liu, H., Charge Transport at the Metal-Organic Interface. *Annual Review of Physical Chemistry* **2013,** *64* (1), 221-245.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

26. Li, T.; Hu, W.; Zhu, D., Nanogap Electrodes. *Advanced Materials* **2010,** *22* (2), 286-300; McCreery, R. L.; Bergren, A. J., Progress with Molecular Electronic Junctions: Meeting Experimental Challenges in Design and Fabrication. *Advanced Materials* **2009,** *21* (43), 4303-4322; Vuillaume, D., Molecular Nanoelectronics. *Proc. of the IEEE* **2010,** *98* (12), 2111-2123.
27. van Ruitenbeek, J. M.; Alvarez, A.; Pineyro, I.; Grahmann, C.; Joyez, P.; Devoret, M. H.; Esteve, D.; Urbina, C., Adjustable nanofabricated atomic size contacts. *Review of Scientific Instruments* **1996,** *67* (1), 108-111.
28. Zhou, C.; Muller, C. J.; Deshpande, M. R.; Sleight, J. W.; Reed, M. A., Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon. *Applied Physics Letters* **1995,** *67* (8), 1160-1162.
29. Kergueris, C.; Bourgoin, J. P.; Palacin, S.; Esteve, D.; Urbina, C.; Magoga, M.; Joachim, C., Electron transport through a metal-molecule-metal junction. *Phys. Rev. B* **1999,** *59* (19), 12505-12513.
30. Kergueris, C. Transport électrique à travers une jonction métal-molécule-métal. University Paris XI, Paris, 1998.
31. Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, H. B.; Mayor, M.; Löhneysen, H. v., Driving current through single organic molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2002,** *88* (17), 176804.
32. Djukic, D.; Van Ruitenbeek, J. M., Shot noise measurements on a single molecule. *Nano Lett* **2006,** *6* (4), 789-93.
33. Lörtscher, E.; Ciszek, J. W.; Tour, J.; Riel, H., Reversible and Controllable Switching of a Single-Molecule Junction. *Small* **2006,** *2* (8-9), 973-977.
34. Tian, J.-H.; Liu, B.; Li, X.; Yang, Z.-L.; Ren, B.; Wu, S.-T.; Tao, N.; Tian, Z.-Q., Study of molecular junctions with a combined surface-enhanced Raman and mechanically controllable break junction method. *J Am Chem Soc* **2006,** *128* (46), 14748-9.
35. Joachim, C.; Gimzewski, J. K., Analysis of low-voltage I(V) characteristics of a single C_{60} molecule. *Europhysics Letters* **1995,** *30* (7), 409-414.
36. Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Jones II, L.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S., Are single molecular wires conducting? *Science* **1996,** *271*, 1705-1707.
37. Repp, J.; Meyer, G., Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Phys. Rev. Lett.* **2005,** *94* (2), 4.
38. Guisinger, N. P.; Greene, M. E.; Basu, R.; Baluch, A. S.; Hersam, M. C., Room temperature negative differential resistance through individual organic molecules on silicon surfaces. *Nano Lett.* **2004,** *4* (1), 55-59.
39. Andres, R. P.; al., e., Coulomb staircase at room temperature in a self-assembled molecular nanostructure. *Science* **1996,** *272*, 1323-1325.
40. Molen, S. J. V. D.; Vegte, H. V. D.; Kudernac, T.; Amin, I.; Feringa, B. L.; Wees, B. J. V., Stochastic and photochromic switching of diarylethenes studied by scanning tunnelling microscopy. *Nanotechnology* **2005,** *17* (1), 310-314.
41. Xu, B.; Tao, N. J., Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science* **2003,** *301*, 1221-1223.
42. Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S. M.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D., Comparison of electronic transport measurements on organic molecules. *Adv. Mat.* **2003,** *15* (22), 1881-1890.
43. He, J.; Chen, F.; Liddell, P. A.; Andréasson, J.; Straight, S. D.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Li, J.; Sankey, O. F.; Lindsay, S. M., Switching of a photochromic molecule on gold electrodes: single-molecule measurements. *Nanotechnology* **2005,** *16* (6), 695-702.
44. Kim, Y.; Garcia-Lekue, A.; Sysoiev, D.; Frederiksen, T.; Groth, U.; Scheer, E., Charge Transport in Azobenzene-Based Single-Molecule Junctions. *Physical Review Letters* **2012,** *109* (22), 226801.
45. Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L., Dependence of single molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature* **2006,** *442*, 904-907.
46. Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L., Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nature Nanotech.* **2009,** *4* (4), 230-234.
47. Kim, T.; Vázquez, H.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L., Conductance of Molecular Junctions Formed with Silver Electrodes. *Nano Letters* **2013**.
48. VazquezH; SkoutaR; SchneebeliS; KamenetskaM; BreslowR; VenkataramanL; HybertsenM.S, Probing the conductance superposition law in single-molecule circuits with parallel paths. *Nat Nano* **2012,** *7* (10), 663-667.
49. Wold, D. J.; Frisbie, C. D., Formation of metal-molecule-metal tunnel junctions: Microcontacts to alkanethiol monolayers with a conducting AFM tip. *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122* (12), 2970-2971.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

50. Wold, D. J.; Frisbie, C. D., Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2001,** *123*, 5549-5556.
51. Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D., Simultaneous nanoindentation and electron tunneling through alkanethiol self-assembled monolayers. *The journal of physical chemistry B* **2006,** *110* (20), 10011-20.
52. DelRio, F. W.; Steffens, K. L.; Jaye, C.; Fischer, D. A.; Cook, R. F., Elastic, Adhesive, and Charge Transport Properties of a Metal-Molecule-Metal Junction: The Role of Molecular Orientation, Order, and Coverage. *Langmuir* **2009,** *26* (3), 1688-1699.
53. Barrena, E.; Ocal, C.; Salmeron, M., Molecular packing changes of alkanethiols monolayers on Au(111) under applied pressure. *The Journal of Chemical Physics* **2000,** *113* (6), 2413-2418.
54. Song, H.; Lee, H.; Lee, T., Intermolecular chain-to-chain tunneling in metal-alkanethiol-metal junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2007,** *129* (13), 3806-7.
55. Morita, T.; Lindsay, S., Determination of Single Molecule Conductances of Alkanedithiols by Conducting-Atomic Force Microscopy with Large Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129* (23), 7262-7263.
56. Clément, N.; Patriarche, G.; Smaali, K.; Vaurette, F.; Nishiguchi, K.; Troadec, D.; Fujiwara, A.; Vuillaume, D., Large Array of Sub-10-nm Single-Grain Au Nanodots for use in Nanotechnology. *Small* **2011,** *7* (18), 2607-2613.
57. Smaali, K.; Clément, N.; Patriarche, G.; Vuillaume, D., Conductance Statistics from a Large Array of Sub-10 nm Molecular Junctions. *ACS Nano* **2012,** *6* (6), 4639-4647.
58. Collet, J.; Vuillaume, D., Nano-field effect transistor with an organic self-assembled monolayer as gate insulator. *Applied Physics Letters* **1998,** *73* (18), 2681-2683.
59. Vuillaume, D.; Fontaine, P.; Collet, J.; Deresmes, D.; Garet, M.; F., R., Alkyl-trichlorosilane monolayers ultra-thin insulating films for silicon MIS devices. *Microelectronic Engineering* **1993,** *22*, 101-104.
60. Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F., Organic insulating films of nanometer thicknesses. *Appl. Phys. Lett.* **1996,** *69* (11), 1646-1648.
61. Metzger, R. M.; Xu, T.; Peterson, I. R., Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2001,** *105* (30), 7280-7290.
62. Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A., Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Phys. Rev. B* **2003,** *68*, 035416.
63. Zhou, C.; Deshpande, M. R.; Reed, M. A.; Jones II, L.; Tour, J. M., Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **1997,** *71* (5), 611-613.
64. Wang, W.; Lee, T.; Krestchmar, I.; Reed, M. A., Inelastic electron tunneling spectroscopy of an alkanedithiol self-assembled monolayer. *Nano Lett.* **2004,** *4*, 643.
65. Tour, J. M.; Rawlett, A. M.; Kozaki, M.; Yao, Y.; Jagessar, R. C.; Dirk, S. M.; Price, D. W.; Reed, M. A.; Zhou, C.-W.; Chen, J.; Wang, W.; Campbell, I., Synthesis and Preliminary Testing of Molecular Wires and Devices. *Chemistry – A European Journal* **2001,** *7* (23), 5118-5134.
66. Petta, J. R.; Slater, S. K.; Ralph, D. C., Spin-dependent transport in molecular tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2004,** *93* (13), 136601.
67. Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abrunas, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C., Coulomb blockade adn the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **2002,** *417*, 722-725.
68. Tans, S. J.; Devoret, M. H.; Dai, H.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Geerligs, L. J.; Dekker, C., Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature* **1997,** *386*, 474-477.
69. Valentin, E.; Auvray, S.; Goethals, J.; Lewenstein, J.; Capes, L.; Filoramo, A.; Ribayrol, A.; Tsui, R.; Bourgoin, J.-P.; Patillon, J.-N., High-density selective placement methods for carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering* **2002,** *61–62* (0), 491-496.
70. Heim, T. Transport électronique dans l'ADN. PhD, Lille, Lille, 2002.
71. Park, H.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, P. A.; Park, J.; McEuen, P. L., Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.* **1999,** *75* (2), 301-303.
72. Strachan, D. R.; Smith, D. E.; Johnston, D. E.; Park, T.-H.; Therien, M. J.; Bonnell, D. A.; Johnson, A. T., Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Appl. Phys. Lett.* **2005,** *86* (4), 043109.
73. Hesto, M. F. L. a. M. F. G. a. J. P. B. a. P., Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments. *Nanotechnology* **2003,** *14* (7), 772.
74. Mangin, A.; Anthore, A.; Della Rocca, M. L.; Boulat, E.; Lafarge, P., Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry. *Journal of Applied Physics* **2009,** *105* (1), 014313-014313-5.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

75. Mahapatro, A.; Ying, J.; Ren, T.; Janes, D., Electronic Transport through Ruthenium-Based Redox-Active Molecules in Metal− Molecule− Metal Nanogap Junctions. *Nano Letters* **2008,** *8* (8), 2131-2136.
76. Heersche, H. B.; De Groot, Z.; Folk, J. A.; Van Der Zant, H. S. J.; Zobbi, L.; Barreca, D.; Tondello, E.; Cornia, A., Electron Transport through Single Mn_{12} Molecular Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2006,** *96* (20), 4.
77. Song, H.; Kim, Y.; Jang, Y. H.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T., Observation of molecular orbital gating. *Nature* **2009,** *462* (7276), 1039-1043.
78. Menard, E.; Bilhaut, L.; Zaumseil, J.; Rogers, J. A., Improved Surface Chemistries, Thin Film Deposition Techniques, and Stamp Designs for Nanotransfer Printing. *Langmuir* **2004,** *20* (16), 6871-6878.
79. Xia, Y.; Whitesides, G. M., Soft lithography. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998,** *37*, 550-575.
80. Loo, Y.-L.; Lang, D. V.; Rogers, J. A.; Hsu, J. W. P., Electrical contacts to molecular layers by nanotransfer printing. *Nano Lett.* **2003,** *3* (7), 913-917.
81. Wang, G.; Kim, Y.; Choe, M.; Kim, T.-W.; Lee, T., A New Approach for Molecular Electronic Junctions with a Multilayer Graphene Electrode. *Advanced Materials* **2011,** *23* (6), 755-760.
82. Niskala, J. R.; Rice, W. C.; Bruce, R. C.; Merkel, T. J.; Tsui, F.; You, W., Tunneling Characteristics of Au–Alkanedithiol–Au Junctions formed via Nanotransfer Printing (nTP). *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134* (29), 12072-12082.
83. Kreuter, C.; Bächle, S.; Scheer, E.; Erbe, A., Electrical characterization of alkane monolayers using micro-transfer printing: tunneling and molecular transport. *New J. Phys.* **2008,** *10* (7), 075001.
84. Li, T.; Hauptmann, J. R.; Wei, Z.; Petersen, S.; Bovet, N.; Vosch, T.; Nygård, J.; Hu, W.; Liu, Y.; Bjørnholm, T.; Nørgaard, K.; Laursen, B. W., Solution-Processed Ultrathin Chemically Derived Graphene Films as Soft Top Contacts for Solid-State Molecular Electronic Junctions. *Advanced Materials* **2012,** *24* (10), 1333-1339.
85. Vilan, A.; Cahen, D., Soft contact deposition onto molecularly modified GaAs. Thin metal film flotation: principles and electrical effects. *Adv. Func. Mater.* **2002,** *12* (11-12), 795-807.
86. Shimizu, K. T.; Fabbri, J. D.; Jelincic, J. J.; Melosh, N. A., Soft Deposition of Large-Area Metal Contacts for Molecular Electronics. *Adv. Mater.* **2006,** *18* (12), 1499-1504.
87. Chen, Y.; Ohlberg, D. A. A.; Li, X.; Stewart, D. R.; Williams, R. S.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Olynick, D. L.; Anderson, E., Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography. *Appl. Phys. Lett.* **2003,** *82* (10), 1610-1612.
88. Chen, Y.; Jung, G.-Y.; Ohlberg, D. A. A.; Li, X.; Stewart, D. R.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Williams, R. S., Nanoscale molecular-switch crossbar circuits. *Nanotechnology* **2003,** *14*, 462-468.
89. Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Yang, J. C.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R., Metal-molecule contacts and charge transport across monomolecular layers: measurement and theory. *Phys. Rev. Lett.* **2002,** *89* (8), 086802.
90. Holmlin, R. E.; Haag, R.; Chabinyc, M. L.; Ismagilov, R. F.; Cohen, A. E.; Terfort, A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M., Electron transport through thin organic films in metal--insulator--metal junctions based on self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001,** *123* (21), 5075-85.
91. Weiss, E.; Chiechi, R.; Kaufman, G.; Kriebel, J.; Li, Z.; Duati, M.; Rampi, M.; Whitesides, G., Influence of defects on the electrical characteristics of mercury-drop junctions: self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on rough and smooth silver. *J. Am. Chem. Soc* **2007,** *129* (14), 4336-4349.
92. Holmlin, R. E.; Ismagilov, R. F.; Haag, R.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M., Correlating Electron Transport and Molecular Structure in Organic Thin Films. *Angewandte Chemie* **2001,** *113* (12), 2378-2382.
93. Rampi, M. A.; Whitesides, G. M., A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials. *Chemical Physics* **2002,** *281* (2–3), 373-391.
94. Selzer, Y.; Salomon, A.; Cahen, D., Effect of molecule-metal electronic coupling on through-bond hole tunneling across metal-organic monolayer-semiconductor junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** *124* (12), 2886-2887.
95. Vilan, A.; Yaffe, O.; Biller, A.; Salomon, A.; Kahn, A.; Cahen, D., Molecules on Si: Electronics with Chemistry. *Advanced Materials* **2009,** *22* (2), NA.
96. Bora, A.; Pathak, A.; Liao, K. C.; Vexler, M. I.; Kuligk, A.; Cattani-Scholz, A.; Meinerzhagen, B.; Abstreiter, G.; Schwartz, J.; Tornow, M., Organophosphonates as model system for studying electronic transport through monolayers on SiO[sub 2]/Si surfaces. *Applied Physics Letters* **2013,** *102* (24), 241602-5.
97. Fadjie-Djomkam, A. B.; Ababou-Girard, S.; Hiremath, R.; Herrier, C.; Fabre, B.; Solal, F.; Godet, C., Temperature dependence of current density and admittance in metal-insulator-semiconductor junctions with molecular insulator. *Journal of Applied Physics* **2011,** *110* (8), 083708-10.
98. Clement, N.; Pleutin, S.; Seitz, O.; Lenfant, S.; Vuillaume, D., 1/f tunnel current noise through Si-bound alkyl Monolayers. *Phys. Rev. B* **2007,** *76*, 205407.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

99. Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M., Eutectic Gallium–Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* **2008,** *47* (1), 142-144.
100. Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M.; De Boer, B., Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **2006,** *441* (4), 69-72.
101. Cademartiri, L.; Thuo, M. M.; Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Tricard, S.; Barber, J. R.; Sodhi, R. N. S.; Brodersen, P.; Kim, C.; Chiechi, R. C.; Whitesides, G. M., Electrical Resistance of AgTS–S(CH2)n−1CH3//Ga2O3/EGaIn Tunneling Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012,** *116* (20), 10848-10860.
102. Fracasso, D.; Muglali, M. I.; Rohwerder, M.; Terfort, A.; Chiechi, R. C., Influence of an Atom in EGaIn/Ga2O3 Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013,** *117* (21), 11367-11376.
103. Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M., Molecular Rectification in Metal-SAM-Metal Oxide-Metal Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (49), 17814-17827.
104. Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Siegel, A. C.; Whitesides, G. M., A Molecular Half-Wave Rectifier. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (39), 15397-15411.
105. Fracasso, D.; Valkenier, H.; Hummelen, J. C.; Solomon, G. C.; Chiechi, R. C., Evidence for Quantum Interference in SAMs of Arylethynylene Thiolates in Tunneling Junctions with Eutectic Ga–In (EGaIn) Top-Contacts. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (24), 9556-9563.
106. Kronemeijer, A. J.; Akkerman, H. B.; Kudernac, T.; van Wees, B. J.; Feringa, B.; Blom, P. W. M.; de Boer, B., Reversible conductance switching in molecular devices. *Adv. Mat.* **2008,** *20*, 1467-1473.
107. Guo, X.; Small, J. P.; Klare, J. E.; Wang, Y.; Purewal, M. S.; Tam, I. W.; Hong, B. H.; Caldwell, R.; Huang, L.; O'Brien, S.; Yan, J.; Breslow, R.; Wind, S. J.; Hone, J.; Kim, P.; Nuckolls, C., Covalently bridging gaps in single-walled carbon nanotubes with conducting molecules. *Science* **2006,** *311*, 356-359.
108. Cao, Y.; Dong, S.; Liu, S.; He, L.; Gan, L.; Yu, X.; Steigerwald, M. L.; Wu, X.; Liu, Z.; Guo, X., Building High-Throughput Molecular Junctions Using Indented Graphene Point Contacts. *Angewandte Chemie International Edition* **2012,** *51* (49), 12228-12232.
109. Cao, Y.; Dong, S.; Liu, S.; Liu, Z.; Guo, X., Toward Functional Molecular Devices Based on Graphene–Molecule Junctions. *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (14), 3906-3910.
110. Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C., Reversible Switching in Molecular Electronic Devices. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129* (42), 12590-12591.
111. Guo, X.; Whalley, A. C.; Klare, J. E.; Huang, L.; O'Brien, S.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C., Single-molecule devices as scaffolding for multicomponent nanostructure assembly. *Nano Lett.* **2007,** *7* (5), 1119-1122.
112. Guo, X., Single-Molecule Electrical Biosensors Based on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* **2013,** *25* (25), 3397-3408.
113. Borghetti, J.; Derycke, V.; Lenfant, S.; Chenevier, P.; Filoramo, A.; Goffman, M.; Vuillaume, D.; Bourgoin, J.-P., Optoelectronic Switch and Memory Devices Based on Polymer-Functionalized Carbon Nanotube Transistors. *Adv. Mater.* **2006,** *18* (19), 2535-2540.
114. Celle, C.; Suspene, C.; Simonato, J. P.; Lenfant, S.; Ternisien, M.; Vuillaume, D., Self-assembled monolayers for electrode fabrication and efficient threshold voltage control of organic transistors with amorphous semiconductor layer. *Organic Electronics* **2009,** *10* (1), 119-126.
115. Petit, C.; Zander, D.; Lmimouni, K.; Ternisien, M.; Tondelier, D.; Lenfant, S.; Vuillaume, D., Gate pulse electrical method to characterize hysteresis phenomena in organic field effect transistor. *Organic Electronics* **2008,** *9* (6), 979-984.
116. Alibart, F.; Pleutin, S.; Guerin, D.; Novembre, C.; Lenfant, S.; Lmimouni, K.; Gamrat, C.; Vuillaume, D., An Organic Nanoparticle Transistor Behaving as a Biological Spiking Synapse. *Advanced Functional Materials* **2010,** *20* (2), 330-337.
117. Bichler, O.; Zhao, W.; Alibart, F.; Pleutin, S.; Lenfant, S.; Vuillaume, D.; Gamrat, C., Pavlov's Dog Associative Learning Demonstrated on Synaptic-Like Organic Transistors. *Neural Computation* **2013,** *25* (2), 549-566.
118. Ricoeur, G.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Vuillaume, D., Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A "Transition Voltage Spectroscopy" Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2012,** *116* (39), 20722-20730.
119. Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A., Elastic and Inelastic Electron Tunneling in Alkane Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** *108* (48), 18398-18407.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

120. Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Daniel Frisbie, C.; Kushmerick, J. G., Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006,** *97* (2), 4.
121. Beebe, J. M.; Kim, B. S.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G., Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy-SI. *ACS Nano* **2008,** *2* (5), 827-832.
122. Wang, G.; Kim, Y.; Na, S.-I.; Kahng, Y. H.; Ku, J.; Park, S.; Jang, Y. H.; Kim, D.-Y.; Lee, T., Investigation of the Transition Voltage Spectra of Molecular Junctions Considering Frontier Molecular Orbitals and the Asymmetric Coupling Effect. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011,** *115* (36), 17979-17985.
123. Chen, J.; Markussen, T.; Thygesen, K. S., Quantifying transition voltage spectroscopy of molecular junctions: Ab initio calculations. *Physical Review B* **2010,** *82* (12), 121412.
124. Bâldea, I., Ambipolar transition voltage spectroscopy: Analytical results and experimental agreement. *Physical Review B* **2012,** *85* (3), 035442.
125. Bâldea, I., Transition voltage spectroscopy in vacuum break junction: Possible role of surface states. *EPL (Europhysics Letters)* **2012,** *98* (1), 17010.
126. Araidai, M.; Tsukada, M., Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin. *Physical Review B* **2010,** *81* (23), 235114.
127. Song, H.; Kim, Y.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T., Coherent Tunneling Transport in Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114* (48), 20431-20435.
128. Guo, S.; Hihath, J.; Díez-Pérez, I.; Tao, N., Measurement and Statistical Analysis of Single-Molecule Current–Voltage Characteristics, Transition Voltage Spectroscopy, and Tunneling Barrier Height. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (47), 19189-19197.
129. Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J., Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. *Nano Letters* **2009**.
130. Simmons, J. G., Generalized formula for electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.* **1963,** *34* (6), 1793-1803.
131. Markussen, T.; Chen, J.; Thygesen, K., Improving transition voltage spectroscopy of molecular junctions. *Physical Review B* **2011,** *83* (15), 155407.
132. Mirjani, F.; Thijssen, J. M.; van der Molen, S. J., Advantages and limitations of transition voltage spectroscopy: A theoretical analysis. *Physical Review B* **2011,** *84* (11), 115402.
133. Vilan, A.; Cahen, D.; Kraisler, E., Rethinking Transition Voltage Spectroscopy within a Generic Taylor Expansion View. *ACS Nano* **2012,** *7* (1), 695-706.
134. Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Allan, G.; Delerue, C., Electronic structure of a heterostructure of an alkylsiloxane self-assembled monolayer on silicon. *Physical Review B* **1998,** *58* (24), 16491-16498.
135. Segev, L.; Salomon, A.; Natan, A.; Cahen, D.; Kronik, L., Electronic structure of Si(111)-bound alkyl monolayers: Theory and experiment. *Phys. Rev. B* **2006,** *74* (16), 6.
136. Richter, C. A.; Hacker, C. A.; Richter, L. J., Electrical and Spectroscopic Characterization of Metal/Monolayer/Si Devices. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** *109* (46), 21836-21841.
137. Pieterse, M. M. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H., A Dynamic Ellipsometric Study of the Atmospheric Oxidation of a Mercury Drop. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1978,** *113* (1), 117-124.
138. Dickey, M. D.; Chiechi, R. C.; Larsen, R. J.; Weiss, E. A.; Weitz, D. A.; Whitesides, G. M., Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature. *Advanced Functional Materials* **2008,** *18* (7), 1097-1104.
139. Boulas, C.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F.; Vuillaume, D., Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **1996,** *76* (25), 4797-4800.
140. Qi, Y.; Yaffe, O.; Tirosh, E.; Vilan, A.; Cahen, D.; Kahn, A., Filled and empty states of alkanethiol monolayer on Au (1 1 1): Fermi level asymmetry and implications for electron transport. *Chemical Physics Letters* **2011,** *511* (4–6), 344-347.
141. Yaffe, O.; Qi, Y.; Scheres, L.; Puniredd, S. R.; Segev, L.; Ely, T.; Haick, H.; Zuilhof, H.; Vilan, A.; Kronik, L.; Kahn, A.; Cahen, D., Charge transport across metal/molecular (alkyl) monolayer-Si junctions is dominated by the LUMO level. *Physical Review B* **2012,** *85* (4), 045433.
142. Salomon, A.; Boecking, M.; Chan, C. K.; Amy, F.; Girshevitz, O.; Cahen, D.; Kahn, A., How do electronic carriers cross Si-bound alkyl monolayers? *Phys. Rev. Lett.* **2005,** *95*, 266807.
143. Mottaghi, M.; Lang, P.; Rodriguez, F.; Rumyantseva, A.; Yassar, A.; Horowitz, G.; Lenfant, S.; Tondelier, D.; Vuillaume, D., Low-operating-voltage organic transistors made of bifunctional self-assembled monolayers. *Advanced Functional Materials* **2007,** *17* (4), 597-604.
144. Xu; Xiao; Yang, X.; Zang, L.; Tao, Large Gate Modulation in the Current of a Room Temperature Single Molecule Transistor. *Journal of the American Chemical Society* **2005,** *127* (8), 2386-2387.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

145. Collet, J.; Tharaud, O.; Chapoton, A.; Vuillaume, D., Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films. *Appl. Phys. Lett.* **2000,** *76* (14), 1941-1943.
146. Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Dehm, C.; Schütz, M.; Maisch, S.; Effenberger, F.; Brunnbauer, M.; Stellacci, F., Low-voltage organic transistors with an amorphous molecular gate dielectric. *Nature* **2004,** *431*, 963-966.
147. Collet, J.; Bonnier, M.; Bouloussa, O.; Rondelez, F.; Vuillaume, D., Electrical properties of end-group functionalised Self-Assembled Monolayers. *Microelectronic Engineering* **1997,** *36* (1-4), 119-122.
148. Collet, J.; Lenfant, S.; Vuillaume, D.; Bouloussa, O.; Rondelez, F.; Gay, J. M.; Kham, K.; Chevrot, C., High anisotropic conductivity in organic insulator/semiconductor monolayer heterostructure. *Applied Physics Letters* **2000,** *76* (10), 1339-1341.
149. Lenfant, S.; Guerin, D.; Van, F. T.; Chevrot, C.; Palacin, S.; Bourgoin, J. P.; Bouloussa, O.; Rondelez, F.; Vuillaume, D., Electron transport through rectifying self-assembled monolayer diodes on silicon: Fermi-level pinning at the molecule-metal interface. *Journal of Physical Chemistry B* **2006,** *110* (28), 13947-13958.
150. Wasserman, S. R.; Tao, Y.; Whitesides, G. M., Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkytrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir* **1989,** *5*, 1074-1087.
151. Ulman, A., *An introduction to ultrathin organic films : from Langmuir-Blodgett to Self-assembly*. Academic press: Boston, 1991.
152. Lenfant, S. Monocouches organiques auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires. PhD, PhD, Univ. of Lille, 2001.
153. Parikh, A. N.; Allara, D. L.; Ben Azouz, I.; Rondelez, F., An intrinsic relationship between molecular structure in self-assembled n-alkylsiloxane monolayers and deposition temperature. *J. Phys. Chem.* **1994,** *98*, 7577-7590.
154. Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Rondelez, F., Evidence for a unique chain organization in long chain silane monolayers deposited on two widely different solid substrates. *Langmuir* **1995,** *11* (7), 2357-2360.
155. Maoz, R.; Sagiv, J.; Degenhardt, D.; Möhwald, H.; Quint, P., Hydrogen-bonded multilayers of self-assembling silanes: Structure elucidation by combined Fourier transform infra-red spectroscopy and X-ray scattering techniques. *Supramolecular Science* **1995,** *2* (1), 9-24.
156. Akimichi, H.; Waragai, K.; Hotta, S.; Kano, H.; Sakaki, H., Field-effect transistors using alkyl substituted oligothiophenes. *Applied Physics Letters* **1991,** *58* (14), 1500-1502.
157. Yang, X.; Wang, L.; Wang, C.; Long, W.; Shuai, Z., Influences of Crystal Structures and Molecular Sizes on the Charge Mobility of Organic Semiconductors: Oligothiophenes. *Chemistry of Materials* **2008,** *20* (9), 3205-3211.
158. Facchetti, A.; Mushrush, M.; Yoon, M.-H.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., Building Blocks for n-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl- versus Alkyl-Functionalized Oligothiophenes (nT; n = 2−6). Systematics of Thin Film Microstructure, Semiconductor Performance, and Modeling of Majority Charge Injection in Field-Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126* (42), 13859-13874.
159. Katz, H. E.; Torsi, L.; Dodabalapur, A., Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers. *Chemistry of Materials* **1995,** *7* (12), 2235-2237.
160. Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Garnier, F.; Arce-Brouchet, A.; Laigre, L.; Kassmi, A. E.; Demanze, F.; Kouki, F., Improved field-effect mobility in short oligothiophenes: Quaterthiophene and quinquethiophene. *Advanced Materials* **1997,** *9* (5), 389-391.
161. Schoonveld, W. A.; Stok, R. W.; Weijtmans, J. W.; Vrijmoeth, J.; Wildeman, J.; Klapwijk, T. M., Morphology of quaterthiophene thin films in organic field effect transistors. *Synthetic Metals* **1997,** *84* (1–3), 583-584.
162. Smits, E. C. P.; Mathijssen, S. G. J.; van Hal, P. A.; Setayesh, S.; Geuns, T. C. T.; Mutsaers, K. A. H. A.; Cantatore, E.; Wondergem, H. J.; Werzer, O.; Resel, R.; Kemerink, M.; Kirchmeyer, S.; Muzafarov, A. M.; Ponomarenko, S. A.; de Boer, B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M., Bottom-up organic integrated circuits. *Nature* **2008,** *455* (7215), 956-959.
163. Tulevski, G. S.; Miao, Q.; Fukuto, M.; Abram, R.; Ocko, B. M.; Pindak, R.; Steigerwald, M. L.; Kagan, C. R.; Nuckolls, C., Attaching organic semiconductors to gate oxides: in situ assembly of monolayer field effect transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126* (46), 15048-15050.
164. Novak, M.; Ebel, A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Jedaa, A.; Vieweg, B. F.; Yang, G.; Voitchovsky, K.; Stellacci, F.; Spiecker, E.; Hirsch, A.; Halik, M., Low-Voltage p- and n-Type Organic Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistors. *Nano Letters* **2010,** *11* (1), 156-159.
165. Hutchins, D. O.; Acton, O.; Weidner, T.; Cernetic, N.; Baio, J. E.; Ting, G.; Castner, D. G.; Ma, H.; Jen, A. K. Y., Spin cast self-assembled monolayer field effect transistors. *Organic Electronics* **2012,** *13* (3), 464-468.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

166. Ringk, A.; Li, X.; Gholamrezaie, F.; Smits, E. C. P.; Neuhold, A.; Moser, A.; Van der Marel, C.; Gelinck, G. H.; Resel, R.; de Leeuw, D. M.; Strohriegl, P., N-Type Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors and Complementary Inverters. *Advanced Functional Materials* **2013,** *23* (16), 2016-2023.
167. Ringk, A.; Christian Roelofs, W. S.; Smits, E. C. P.; van der Marel, C.; Salzmann, I.; Neuhold, A.; Gelinck, G. H.; Resel, R.; de Leeuw, D. M.; Strohriegl, P., n-Type self-assembled monolayer field-effect transistors for flexible organic electronics. *Organic Electronics* **2013,** *14* (5), 1297-1304.
168. Schmaltz, T.; Amin, A. Y.; Khassanov, A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Steinrück, H.-G.; Magerl, A.; Segura, J. J.; Voitchovsky, K.; Stellacci, F.; Halik, M., Low-Voltage Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors on Flexible Substrates. *Advanced Materials* **2013**, n/a-n/a.
169. Mathijssen, S. G. J.; Smits, E. C. P.; van Hal, P. A.; Wondergem, H. J.; Ponomarenko, S. A.; Moser, A.; Resel, R.; Bobbert, P. A.; Kemerink, M.; Janssen, R. A. J.; de Leeuw, D. M., Monolayer coverage and channel length set the mobility in self-assembled monolayer field-effect transistors. *Nat Nano* **2009,** *4* (10), 674-680.
170. Spijkman, M.-J.; Myny, K.; Smits, E. C. P.; Heremans, P.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M., Dual-Gate Thin-Film Transistors, Integrated Circuits and Sensors. *Advanced Materials* **2011,** *23* (29), 3231-3242.
171. Mentovich, E. D.; Rosenberg-Shraga, N.; Kalifa, I.; Gozin, M.; Mujica, V.; Hansen, T.; Richter, S., Gated-Controlled Rectification of a Self-Assembled Monolayer-Based Transistor. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013,** *117* (16), 8468-8474.
172. Pathem, B. K.; Claridge, S. A.; Zheng, Y. B.; Weiss, P. S., Molecular Switches and Motors on Surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry* **2013,** *64* (1), 605-630.
173. Molecular Switches. In *Molecular Switches*, Feringa, B. L., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001.
174. Weibel, N.; Grunder, S.; Mayor, M., Functional molecules in electronic circuits. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007,** *5* (15), 2343-2353.
175. Samorì, P.; Hecht, S., Gated Systems for Multifunctional Optoelectronic Devices. *Advanced Materials* **2013,** *25* (3), 301-301.
176. Tran, T. K.; Qcafrain, M.; Karpe, S.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Lenfant, S.; Godey, S.; Vuillaume, D., Structural control of the horizontal double fixation of oligothiophenes on gold. *Chemistry-a European Journal* **2008,** *14* (20), 6237-6246.
177. Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosch, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Ashwell, G. J., Unimolecular electrical rectification in hexadecyquinolinium tricyanoquinodimethanide. *J. Am. Chem. Soc.* **1997,** *119* (43), 10455-10466.
178. Ferri, V.; Elbing, M.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samori, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A., Light-powered electrical sitch based on cargo-lifting azobenzene monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008,** *47*, 3407-3409.
179. Zheng, X.; Mulcahy, M. E.; Horinek, D.; Galeotti, F.; Magnera, T. F.; Michl, J., Dipolar and Nonpolar Altitudinal Molecular Rotors Mounted on an Au(111) Surface. *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126* (14), 4540-4542.
180. Kim, K.-S.; Kang, M.-S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y., Highly Efficient Photocurrent Generation from a Self-Assembled Monolayer Film of a Novel C60-Tethered 2,5-Dithienylpyrrole Triad. *Chemistry of Materials* **2004,** *16* (24), 5058-5062.
181. Vance, L.; Willey, T. M.; Nelson, A. J.; van Buuren, T.; Bostedt, C.; Terminello, L. J.; Fox, J. A., *Langmuir* **2002,** *18*, 8123.
182. Rieley, H.; Kendall, G. K.; Zemicael, F. W.; Smith, T. L.; Yang, S., *Langmuir* **1998,** *14*, 5147-5153.
183. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G., Comparison of the structure and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkylthiols on the coinage metal surfaces, Cu, Ag, Au. *J. Am. Chem. Soc.* **1991,** *113*, 7152-7167.
184. Tran, T. K.; Smaali, K.; Hardouin, M.; Bricaud, Q.; Ocafrain, M.; Blanchard, P.; Lenfant, S.; Godey, S.; Roncali, J.; Vuillaume, D., A Crown-Ether Loop-Derivatized Oligothiophene Doubly Attached on Gold Surface as Cation-Binding Switchable Molecular Junction. *Advanced Materials* **2013,** *25* (3), 427-431.
185. Jousselme, B.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Delaunay, J.; Allain, M.; Richomme, P.; Rondeau, D.; Gallego-Planas, N.; Roncali, J., Crown-Annelated Oligothiophenes as Model Compounds for Molecular Actuation. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (5), 1363-1370.
186. Vance, A. L.; Willey, T. M.; van Buuren, T.; Nelson, A. J.; Bostedt, C.; Fox, G. A.; Terminello, L. J., XAS and XPS Characterization of a Surface-Attached Rotaxane. *Nano Letters* **2002,** *3* (1), 81-84.
187. Smaali, K.; Lenfant, S.; Karpe, S.; Ocafrain, M.; Blanchard, P.; Deresmes, D.; Godey, S.; Rochefort, A.; Roncali, J.; Vuillaume, D., High On-Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems. *Acs Nano* **2010,** *4* (4), 2411-2421.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

188. Karpe, S.; Ocafrain, M.; Smaali, K.; Lenfant, S.; Vuillaume, D.; Blanchard, P.; Roncali, J., Oligothiophene-derivatized azobenzene as immobilized photoswitchable conjugated systems. *Chemical Communications* **2010,** *46* (21), 3657-3659.
189. Browne, W. R.; Feringa, B. L., Light Switching of Molecules on Surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry* **2009,** *60* (1), 407-428.
190. Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M. M.; Feringa, B.; Rudolf, P., Synthetic light-activated molecular switches and motors on surfaces. *Progress in Surf. Sci.* **2007,** *82*, 407-434.
191. Russew, M.-M.; Hecht, S., Photoswitches: From Molecules to Materials. *Adv. Mater.* **2010,** *22* (31), 3348-3360.
192. Kudernac, T.; Katsonis, N.; Browne, W. R.; Feringa, B. L., Nano-electronic switches: Light-induced switching of the conductance of molecular systems. *J. Mater. Chem.* **2009,** *19* (39), 7168.
193. Kumar, A. S.; Ye, T.; Takami, T.; Yu, B.-C.; Flatt, A. K.; Tour, J. M.; Weiss, P. S., Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments. *Nano Lett.* **2008,** *8* (6), 1644-1648.
194. Comstock, M. J.; Levy, N.; Kirakosin, A.; Cho, J.; Lauterwasser, F.; Harvey, J. H.; Strubbe, D. A.; Fréchet, J. M. J.; Trauner, D.; Louie, S. G.; Crommie, M. F., Reversible photomechanical switching of individual engineered molecules at a metallic surface. *Phys. Rev. Lett.* **2007,** *99*, 038301.
195. Yasuda, S.; Nakamura, T.; Matsumoto, M.; Shigekawa, H., Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (52), 16430-16433.
196. Dulic, D.; van der Molen, S. J.; Kudernac, T.; Jonkman, H. T.; de Jong, J. J. D.; Bowden, T. N.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; van Wees, B. J., One-Way Optoelectronic Switching of Photochromic Molecules on Gold. *Physical Review Letters* **2003,** *91* (20), 207402.
197. Zhang, X.; Wen, Y.; Li, Y.; Li, G.; Du, S.; Guo, H.; Yang, L.; Jiang, L.; Gao, H.; Song, Y., Molecularly Controlled Modulation of Conductance on Azobenzene Monolayer-Modified Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2008,** *112* (22), 8288-8293.
198. Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samori, P., Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal-Molecule-Metal Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2008,** *130* (29), 9192-9193.
199. Van der Molen, S.; Liao, J.; Kudernac, T.; Agustsson, J. S.; Bernard, L.; Calame, M.; Van Wees, B.; Feringa, B.; Schönenberger, C., Light-controlled conductance switching of ordered metal-molecule-metal devices. *Nano Lett.* **2009,** *9* (1), 76-80.
200. Delorme, N.; Bardeau, J. F.; Bulou, A.; Poncin-Epaillard, F., Azobenzene-Containing Monolayer with Photoswitchable Wettability. *Langmuir* **2005,** *21* (26), 12278-12282.
201. Feng, C. L.; Qu, G.; Song, Y.; Jiang, L.; Zhu, D., Surface arrangement of azobenzene moieties in two different azobenzene-derived Langmiur–Blodgett films. *Surface and Interface Analysis* **2006,** *38* (10), 1343-1347.
202. Evans, S. D.; Johnson, S. R.; Ringsdorf, H.; Williams, L. M.; Wolf, H., Photoswitching of azobenzene derivatives formed on planar and colloidal gold surfaces. *Langmuir* **1998,** *14* (22), 6436-6440.
203. Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samori, P., Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007,** *104* (24), 9937-9942.
204. Wagner, S.; Leyssner, F.; Kördel, C.; Zarwell, S.; Schmidt, R.; Weinelt, M.; Rück-Braun, K.; Wolf, M.; Tegera, P., Reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009,** *11*, 6242-6248.
205. Comstock, M. J.; Levy, N.; Cho, J.; Berbil-Bautista, L.; Crommie, M. F.; Poulsen, D. A.; Frechet, J. M. J., Measuring reversible photomechanical switching rates for a molecule at a surface. *Applied Physics Letters* **2008,** *92* (12), 123107-3.
206. Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J. P.; Brédas, J. L., Interchain interactions in organic pi-conjugated materials: Impact on electronic structure, optical response, and charge transport. *Adv. Mater.* **2001,** *13* (14), 1053-1067.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

A1. Annexe 1 : Autres activités du chercheur

Dans cette annexe est présentée une synthèse des principales activités développéee depuis mon arrivée comme CR à l'IEMN (période 2003-2013), classées en 4 catégories : la formation et l'encadrement, l'enseignement, les travaux d'expertise, et les collaborations et valorisations.

A1.1 Formation et encadrement

Sont répertoriés ci-dessous les différents encadrements ou co-encadrements d'étudiants et de docteurs dans le cadre de projets, de stages ou de thèses.

A1.1 Encadrement de Post-doctorants

Yannick Viero - Taux d'encadrement 80% -2014
Etude électrique de SAMs multi états : double états modifiables optiquement (projet Synaptor et Symone) et 4 états modifiables optiquement et avec le pH (projet Fost).
Actuellement en post-doctorat.

Kacem Smaali - Taux d'encadrement 60% - 5 ans entre 2007 et 2013
Etude de la conductivité de SAM greffées sur or en fonction de la conformation cis ou trans des molécules par Conducting-AFM dans le projet OPTOSAM.
Caractérisation par KPFM de détecteurs de gaz sub ppm à base de transistor constitué de nano-ruban de silicium dans le projet CAMIGAZ
Caractérisation par C-AFM, goutte d'eGaIn et par lithographie de SAM nano-diélectriques sur du germanium ou des matériaux III-V, projet Sage III-V.
Devenir du post-doctorant : Ingénieur à la Société d'Accélération du Transfert de Technologies (SATT), France.

Naoufel Ismail - Taux d'encadrement 80% - 2008
Réalisation et caractérisation de transistors à nanotubes déposés sur des diélectriques modifiés chimiquement par une SAM dans le projet PIXEL
Devenir du post-doctorant : Maître de conférences à Gafsa, Tunisie.

Laetitia Soukiassan - Taux d'encadrement 80% - 2007
Caractérisation de monocouches auto-assemblées greffées sur or par microscopie à sonde locale (AFM, STM, Conducting-AFM) dans le cadre du projet OPTOSAM
Devenir du post-doctorant : Ingénieur au Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), France.

Nicolas Clément - Taux d'encadrement 60% - 2006
Mesure du bruit en 1/f dans des jonctions silicium/SAM/métal dans le cadre du projet NanoFilum
Devenir du post-doctorant : CR à l'IEMN, France.

A1.2 Encadrement de Doctorants

Zhang Tianchen - Taux d'encadrement 30% - 2013 à 2016
Réalisation de memristors organiques
Thèse en cours

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Guillaume Ricoeur – Taux d'encadrement 80% - 2009 à 2012
Caractérisations électriques et analyse de la méthode "Transition Voltage Spectroscopy" sur les jonctions moléculaires à base de molécules alkyles
Directeur de thèse : Dominique Vuillaume, soutenue le 19-12-2012
Devenir du doctorant : Ingénieur d'étude et développement dans une SSII à Orléans, France.

A1.3 Encadrement de Stagiaire de Master

Mamadou Diallo - Taux d'encadrement 100% - 2010
Caractérisation électrique par eutectique GaIn de monocouches moléculaires auto-assemblées d'alkyl thiol greffées sur l'or
Master 2 MiNT (Microélectronique, Nanotechnologies Télécoms), Université de Lille 1.
Devenir de l'étudiant : inscription en thèse.

Yang Jingchi - Taux d'encadrement 100% - 2013
Automatisation du banc de mesure par goutte d'eGaIn, application aux SAMs d'alkylthiol
Master 1 MiNT (Microélectronique, Nanotechnologies Télécoms), Université de Lille 1.
Devenir de l'étudiant : master 2.

Pierre Capiod, Jonathan Lehmann et Frédérick Delgrange - Taux d'encadrement 50% - 2011
Caractérisation de transistors organiques à base de pentacène pour la spintronic
Master 1 MiNT (Microélectronique, Nanotechnologies Télécoms), Université de Lille 1.
Devenir des étudiants : Thèse et ingénieur.

Diallo Mamadou et Barry Ousmane - Taux d'encadrement 100% - 2009
Caractérisation électrique de commutateurs optiques à base de monocouche organique
Master 1 MiNT (Microélectronique, Nanotechnologies Télécoms), Université de Lille 1.
Devenir des étudiants : Thèse et ingénieur.

A1.2 Enseignement et diffusion de la culture scientifique

Mon activité d'enseignement s'articule autour de deux axes (voir détails au Tableau 4) : comme interrogateur de physique en classe préparatoire à l'école d'ingénieur ISEN-Lille, et comme enseignant vacataire en électronique moléculaire à l'université de Lille 1 dans le master MiNT (Microélectronique, Nanotechnologies Télécoms).

	Niveau	Domaine	Volume (h)
Interrogations orales (2010 - 2014)	Classes préparatoires Maths supérieures	Physique	204
Cours (2006 – 2009)	Master 2	Electronique moléculaire	24
Cours (2010 – 2014)	Master 1	Electronique moléculaire	16
Travaux dirigés (2010 – 2014)	Master 1	Electronique moléculaire	16
Travaux pratiques (2010 – 2014)	Master 1	Electronique moléculaire	12

Tableau 4 : Synthèse des activités d'enseignement sur la période 2003-2014.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Organisation de conférence :
Co-organisation d'une conférence nationale de 120 participants le "Forum Microscopies à Sondes Locales 2009" du 16 au 20 mars 2009 à Hardelot (Pas de Calais).
Ce forum est le rendez-vous annuel des principaux acteurs francophones du domaine de la microscopie à champ proche (chercheurs, étudiants, industriels).

A1.3 Expertise

Ci-dessous sont listées mes participations à des jurys, à des comités, et à des expertises pour des organismes ou des éditeurs.

A1.3.1 Participations à des jurys

Virginie Gardenne
Auto-assemblage de macrocycles conjugués sur surfaces d'or et d'oxyde de silicium
Directeur de thèse : Louis Porte, soutenue le 30 septembre 2010 à l'université Paul Cézanne de Marseille, France.

Soumen Samanta
Charge transport studies in organic semiconductor films
Directeur de thèse : Dinesh K. Aswal, soutenue en mai 2012 à l'université de Deemed (Homi Bhabha national institute) à Mumbaï, Inde.

Membre du jury d'admission sur un poste IGR Ingénieur en conception et Développement en expérimentation à l'Université Reims Champagne Ardenne en juillet 2009.

A1.3.2 Participations à des comités

Comité de sélection MCF de 2006 à 2008
Membre de la commission MCF
63^{éme} section « Génie électrique, électronique, photonique et systèmes »
Université de Lille 1.

Commission hygiène et sécurité de 2006 à 2007
Consultant
IEMN

A1.3.3 Travaux d'expertises

***Reviews* d'articles pour des revues internationales**
Langmuir
The Journal of Physical Chemistry Letters
Organic Electronics

Relecteur d'un chapitre d'ouvrage pour Wiley VCH
Aryl diazonium salts : new coupling agents in polymer and surface science
Éditeur Mohamed M. Chehimi - 2011

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

ANR

Expertise de propositions de projets soumis dans les appels : Blanc SIMI 10, JCJC SIMI 4.

A1.4 Collaborations et valorisations

Sont présentées ici les différentes collaborations lors de ces 10 années de recherches, tout d'abord les collaborations dans le cadre d'un projet de recherche financé par un organisme, et ensuite les collaborations non contractualisées. Pour cette dernière catégorie qui sert parfois d'étude préliminaire avant de contractualiser le projet, différentes structures réalisées dans le cadre des collaborations sont présentées.

A1.4.1 Collaborations contractualisées

La Figure 44 présente de manière chronologique les différents projets de recherche dans lesquels je suis intervenu, avec pour chacun mon niveau d'implication. Ensuite chaque projet est repris plus en détail avec un descriptif du projet, les partenaires, le budget initial ainsi que mon rôle dans le projet.

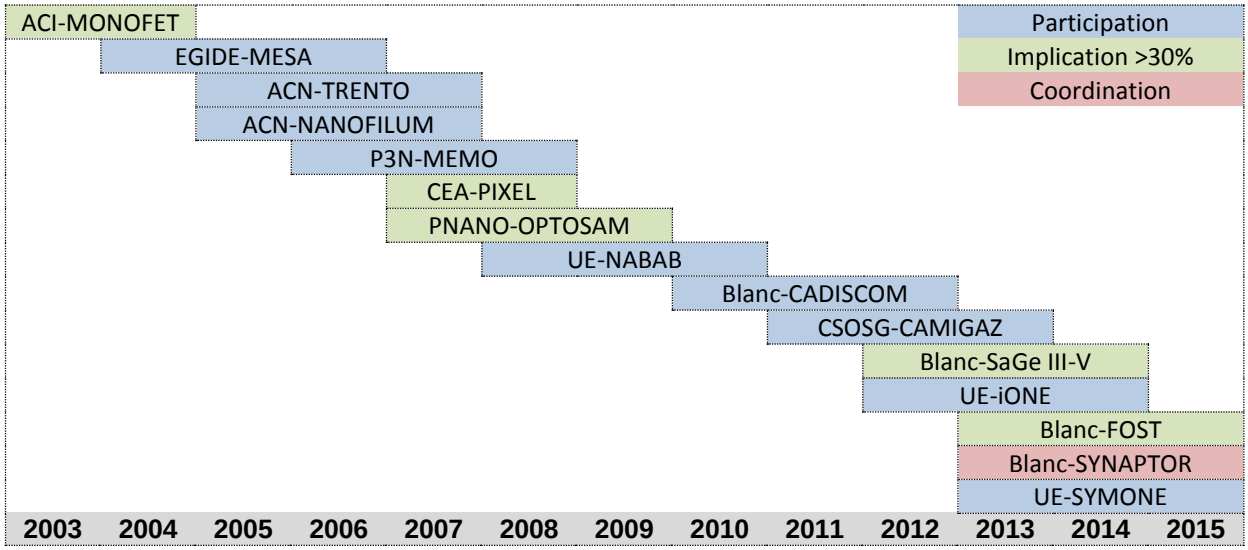


Figure 44 : Chronologie des projets avec le nom de l'appel (type d'appel à l'ANR, UE pour Union Européenne ou CEA), et le nom du projet depuis 2003, avec le niveau de responsabilité : participation, implication plus forte (supérieure à 30% par rapport au temps total) et coordination. Chaque projet est ensuite détaillé ci-dessous.

MONOFET : Ministère - ACI Nano 2002 – 2003-2004

Réalisation d'un transistor FET avec une monocouche moléculaire

Coordinateur : G. Horowitz, ITODYS Paris.

Partenariat : CEA/DRECAM/SCM/LSMO (Gif-sur-Yvette); LPME de l'Université de Cergy-Pontoise, IEMN (Lille)

Budget : 155k€

Rôle : réalisation et caractérisation structurale des monocouches auto-assemblées sur silicium, formation par lithographie électronique d'électrodes nanométriques (16nm à 1µm) pour ensuite y intégrer les monocouches, et caractérisation électrique du composant.

© 2014 Tous droits réservés.

MESA : - EGIDE – IFCPAR 2004 – 2004 - 2006
Réalisation de FET moléculaire et de diode RDN moléculaire
Partenariat : Bhabha Atomic Research Center (BARC) (Mumbai, Inde); IEMN (Lille)
Rôle : formation de 3 chercheurs invités indiens : pour la réalisation de monocouches auto-assemblées, pour la réalisation des contacts électriques, ainsi que les caractérisations structurales et électriques des jonctions moléculaires.

TRENTO : ANR - ACI Nano 2004 – 2005 - 2007
Transport Electronique dans les Nano-Transistors à effet de champs organiques
Coordinateur : B. Grevin, SPRAM Grenoble
Partenariat : CEA/DRFMC/SPSMS (Grenoble) ; IEMN (Lille)
Budget: 300k€
Rôle : réalisation de monocouches auto-assemblées et d'électrodes nanométriques par lithographie électronique.

NANOFILUM : ANR - ACI Nano 2004 – 2005 - 2007
Etudes des propriétés électroniques de nano-fils moléculaires à liaisons hydrogènes
Coordinateur : D. Vuillaume, IEMN (Lille)
Partenariat : Ecole Nationale Supérieure de Chimie Montpellier ; CEA/DRFMC/SI3M/GEM
Budget : 295k€
Rôle : caractérisation structurale des nano-fils moléculaires par AFM et EFM réalisés par nos partenaires, encadrement d'un post-doc.

MEMO : ANR - PNANO 2005 : projet MEMO – 2006 - 2008
Développement d'une cellule mémoire moléculaire
Coordinateur : D. Vuillaume, IEMN (Lille)
Partenariat : CEA/DRFMC (Grenoble); CEA/DRECAM/LEM (Saclay); CEA/LETI (Grenoble); IM2MP (Toulon) ; STMicroelectronics (Crolles)
Budget : 3,33M€
Rôle : réalisation par litho électronique de structures d'accueil pour les monocouches moléculaires (électrodes coplanaires ou fils de silicium).

OPTOSAM : ANR - PNANO 2006 – 2007 - 2009
Surfaces nano-structurées optiquement stimulables à base de monocouches de systèmes conjugués aux propriétés électroniques réversibles
Coordinateur : P. Blanchard, MOLTECH-Anjou de l'Université d'Angers
Partenariat : IEMN (Lille)
Budget : 328k€
Rôle : caractérisation structurale et électrique de monocouches auto-assemblées greffées sur or, encadrement de deux post-docs pour les mesures électriques réalisées en fonction de l'éclairement.

PIXEL : Projet Carnot – 2007 - 2008
Démontrer la faisabilité d'approches en rupture dans le domaine de l'imagerie électronique.
Coordinateur : B. Giffard, CEA/LETI/DOPT (Grenoble)
Partenariat: CEA/DRECAM/LEM (Saclay); CEA/LETI/LITEN (Grenoble); CEA/DRECAM/SPCSI/LCSI (Saclay)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Rôle : réalisation des structures d'accueil pour les nanotubes de carbone et des chromophores par lithographie électronique, encadrement d'un post doc pour la réalisation de structures d'accueil.

NABAB: Projet européen – FP7-ICT- 2007 – 2008 - 2010
Nanocomputing Building blocks with Acquired Behaviour; pour la réalisation de « nano computing block » par interconnections de composants électroniques moléculaires afin de démontrer la réalisation de nouvelles fonctionnalités (« associative memory », « classifiers »)
Coordinateur : C. Gamrat, CEA/List (Saclay)
Partenariat : CEA/Drecam/LEM (Saclay); UCAM Cambridge University (Royaume-Uni) ; CSIC Instituto de Microelectronica de Sevilla (Espagne) ; Chalmers University of Technology (Suède); IEMN (Lille)
Budget : 2M€
Rôle *:* réalisation des électrodes par technologie silicium pour former les composants ainsi que les réseaux associant ces composants ; et réalisation d'une partie des caractérisations électriques des NOMFET.

CADISCOM : ANR - Blanc 2009 – 2010 - 2012
Caractérisation Dynamique des pièges aux Interfaces diélectriques/Semi-Conducteurs Organiques. Application aux polymères obtenus par Métathèse.
Coordinateur : K. Lmimouni, IEMN (Lille)
Partenariat : CRESTIC, Université de Reims ; ENSCL, Université de Lille ; Institut de Chimie (Strasbourg) ; Université de Mons (Belgique)
Budget : 800k€
Rôle : réalisation des électrodes par technologie silicium pour former les composants.

CAMIGAZ : ANR – CSOSG 2010 – 2011 - 2013
Capteurs Autonomes Miniatures communicants pour la détection de GAZ de combats
Coordinateur : J.P. Simonato, CEA-DRT-LITEN-LCRE (Grenoble)
Partenariat : NBCsys (Lyon); IEMN (Lille) ; Id3 (Grenoble)
Budget : 778k€
Rôle : réalisation des nanorubans de silicium pour former le canal de conduction des transistors par approche top-down. Encadrement d'un post-doc pour les caractérisations électriques et par sonde locale (KPFM, EFM, AFM) des transistors en fonctionnement.

SaGe III-V : ANR – Blanc 2011 – SaGeIII-V – 2012 - 2014
Auto-assemblage de nano-diélectriques sur du germanium ou des matériaux III-V pour la Réalisation de diélectriques organiques d'épaisseur nanométriques sur Germanium ou matériau III-V
Coordinateur : Bruno Jousselme, CEA/SPCI (Saclay)
Partenariat : CINaM (Marseille), IM2NP (Toulon)
Budget : 660k€
Rôle : greffage des SAMs, réalisation des caractérisations électriques sur des monocouches organiques.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

iONE: iONE-FP7 project – 2012 - 2014
http://ione-fp7.eu - *implantable organic nano-electronics pour la réalisation de circuits électroniques neuro-inspirés à base de matériaux organiques, implantable pour traiter les lésions de la moelle épinière.*
Coordinateur: Fabio Biscarini, National Research Council (Italie)
Partenariat : University of Cambridge (Grande Bretagne), Scriba nanotecnologie srl (Italie), University of Linköping (Suède), Spanish National Research Council (Espagne), University of Algarve (Portugal), University of Bologna (Italie), Polyganics Innovations BV (Pays-Bas), ST Microelectronics srl (Italie), Amires sàrl (Suisse)
Budget : 3,8M€
Rôle : réalisation des composants électriques par lithographie.

FOST : ANR Blanc 2012 – 2013 - 2015
Synthèse et caractérisation de SAM à base de molécules à quatre états pour la réalisation de mémoire.
Coordinateur : H. Klein CINaM Université de la Méditerranée (Luminy)
Partenariat : IEMN (Lille)
Budget : 524k€
Rôle : caractérisation électrique des SAMs réalisées sous excitation. Encadrement d'un post-doc.

SYNAPTOR : ANR Blanc 2012 – 2013 - 2015
Réalisation de composants mixtes Transistor-Synapse ainsi que des circuits pour des architectures neuro-inspirées à base de molécules excitables optiquement.
Coordinateur: S. Lenfant IEMN (Lille)
Partenariat : MOLTECH-Anjou de l'Université d'Angers ; CEA/List (Saclay)
Budget : 476k€
Rôle : coordinateur du projet, réalisation technologique des électrodes et des circuits, caractérisation structurale et électrique des SAMs de commutateurs moléculaires. Encadrement d'un post-doc.

SYMONE : FP7-ICT – 2013 - 2015
Circuits moléculaires synaptiques pour le traitement bio-inspiré de l'information
Coordinateur : G. Wendin Chalmers University (Suéde)
Partenariat : Chalmers Tekniska Hoegsola Chalmers (Suéde), Centre National de la Recherche Scientifique (France), Universitaet Basel (Suisse), The Hebrew University of Jerusalem (Israël), CEA (France), Technische Universitaet Dresden (Allemagne), United Arab Emirates University (Émirats arabes unis).
Budget : 2,1M€
Rôle : réalisation technologique des électrodes et des circuits, caractérisation structurale et électrique des SAMs de commutateurs moléculaires.

A1.4.2 Collaborations non contractualisées

- **Anna Proust**, Université Pierre et Marie Curie (Paris) - 2013

Caractérisation électrique par C-AFM, eGaIn et Hg de couche de polyoxométallate.

© 2014 Tous droits réservés.

- **Mario Leclerc**, Université de Laval (Canada) - 2013

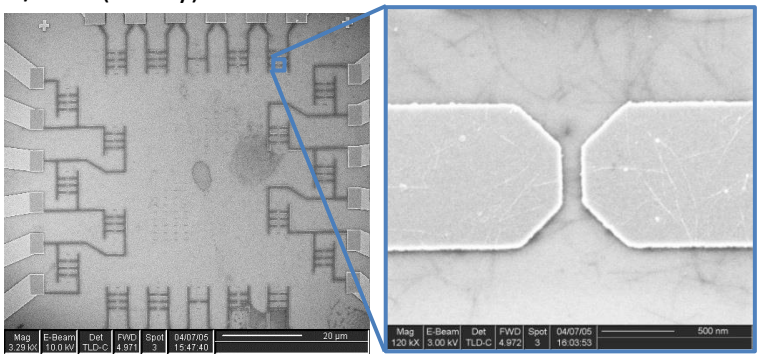
Mesure des épaisseurs de films de Langmuir-Blodgett par ellipsométrie (Ouattara et al. références **34** *du paragraphe A2.1).*

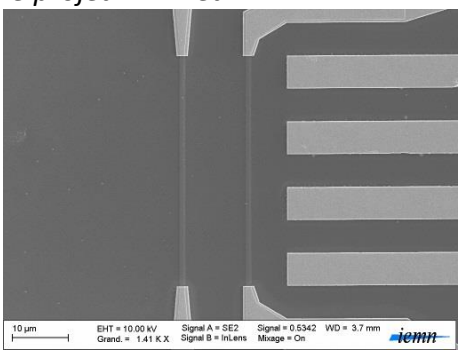
- **Jean Roncali, Philippe Blanchard**, MOLTECH-Anjou - Université d'Angers – 2004-2013

Caractérisations électriques (par C-AFM et eGaIn) et structurales (ellipsométrie, angle de contact, spectroscopie IR et UV-visible, XPS) de SAMs greffées sur or via une liaison soufre. Les molécules conjuguées étudiées se répartissent en différentes catégories : à base d'EDOT (Ethylenedioxythiophene) (Ocafrain et al. Réf. **16** *du paragraphe A2.1), d'oligothiophène (Tran et al. Réf.* **14** *et* **28** *du paragraphe A2.1), d'azobenzène (Karpe et al Réf.* **26** *et Smaali et al. Réf.* **24** *du paragraphe A2.1) et crown-ether (Tran et al. Réf.* **32** *du paragraphe A2.1). Certaines de ces études se sont intégrées dans les projets OPTOSAM, SYNAPTOR et SYMONE.*

- **Vincent Derycke**, CEA/DRECAM/LEM (Saclay) – 2004-2011

*Des électrodes nano-métriques par lithographie électronique ont été réalisées pour la connexion électrique de nanotubes de carbones. Exemple ci-contre de structures réalisées pour la réalisation d'*optically gated carbon nanotube field-effect transistors (OG - CNTFET) avec à droite des nanotubes connectés entre deux électrodes *(Borghetti et al. référence* **5**, *Agnus et al. Réf.* **22** *et Brunel et al. Réf.* **33** *du paragraphe A2.1). Ces structures ont également été utilisées dans le projet PIXEL et NABAB.*





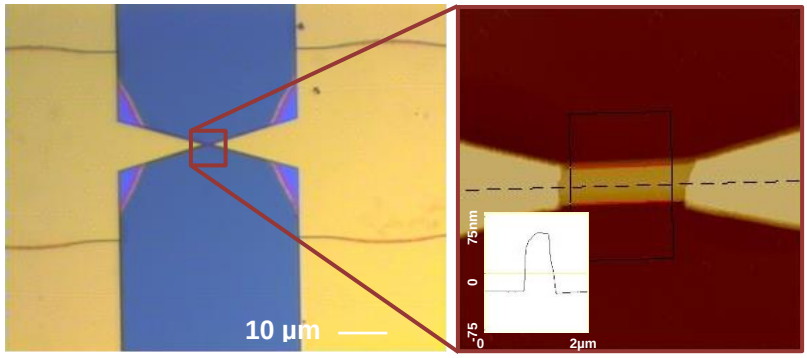
D'autres structures basées sur l'utilisation d'un ruban de silicium (voir exemple ci-contre pour des rubans de 500nm de large) ont été réalisées pour former une grille locale sous le nanotube de carbone. Ce type de structure a également été utilisé dans les projets PIXEL et NABAB (Robert et al. références **17**, *Anghel et al. Réf.* **18** *et Agnus et al. Réf.* **27** *du paragraphe A2.1).*

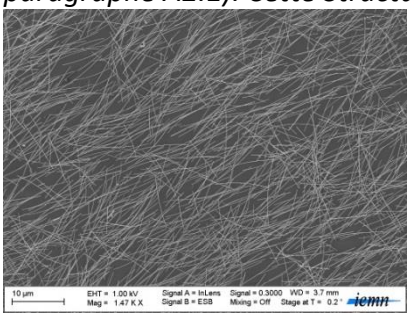
- **Jean-Pierre Simonato**, **Caroline Celle**, CEA-DRT-LITEN-LCRE (Grenoble) 2007-2012

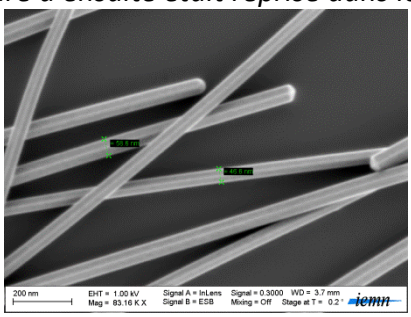
Réalisation d'électrodes par lithographie optique, et greffage de SAMs polaires sur le diélectrique pour la réalisation de transistors organiques (Celle et al. références **20** *du paragraphe A2.1).*

© 2014 Tous droits réservés.

Des nano-rubans de silicium (présenté ci-contre avec une largeur de 200nm par 2µm de long) fonctionnalisés par des molécules sensibles au gaz à détecter ont été réalisés pour former des capteurs sub-ppm (Clavaguera et al. références **25** *et Delalande et al. réf.* **29** *du paragraphe A2.1). Cette Structure a ensuite était reprise dans le projet CAMIGAZ.*



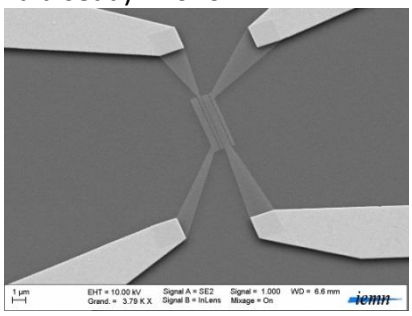


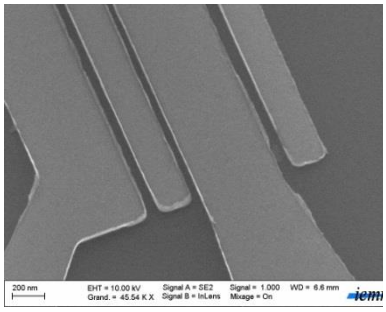


Nous avons plus récemment, réalisé des dépôts de nanofils d'argent sur verre. Puis nous avons fonctionnalisé ces nanofils par SAM, et analysé les travaux de sorti de ces électrodes transparentes par UPS, sonde Kelvin, et KPFM.

- **Pierre Seneor**, CNRS Thalès (Palaiseau) - 2010

Réalisation d'électrodes nanométriques espacées de 100 nm à 1 µm, ferromagnétiques en cobalt et couverte d'Al_2O_3, pour former des transistors organiques pour la spintronique (voir ci-contre les images pour les électrodes espacées de 100 nm).





- **Jean-Claude Marchon**, CEA/INAC/SCIB (Grenoble) - 2009

Dépôt et caractérisation structurale et électrique de couche de porphyrine pour la réalisation de mémoire.

- **Jean Weiss**, Université de Strasbourg - 2009

Dépôt et caractérisation électrique par goutte à mercure de SAM de porphyrine.

© 2014 Tous droits réservés.

A2. Annexe 2 : Liste Bibliographique du chercheur

Une synthèse des principaux indicateurs bibliométriques est présentée au Tableau 5, suivi des listes chronologiques : des articles publiés dans les revues internationales de lectures (RICL), des conférences internationales à comité de lecture (CICL) et des conférences invitées. La liste des présentations orales et par affiches dans les conférences internationales et nationales n'est pas présentée ici.

	Depuis le début de carrière	Depuis 5 ans
Article (RICL)	34	23
Conférence (CICL)	14	4
Conférence sur invitation	2	1
Présentation orale dans une conférence	15	6
Présentation par affiche dans une conférence	14	4
Nombre de citations	1262	1064
Facteur *h*	16	6
Facteur *I10*	26	5

Tableau 5 : Principaux indicateur bibliométriques tirés des bases de données Google Schoolar (http://scholar.google.com) et ISI Web of Knowledge (http://www.webofknowledge.com) calculés au 31/09/2013. Le facteur *h* correspond à *h* articles qui ont été cités au moins *h* fois. Le facteur *I10* corresponds au nombre d'article cités plus de 10 fois.

A2.1 Articles dans des Revues Internationales à Comité de Lecture

34. M.P. Ouattara, S. Lenfant, D. Vuillaume, M. Pézolet, J.F. Rioux-Dubé, J. Brisson, M. Leclerc,
Langmuir–Blodgett Films of Amphiphilic Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Alternating Copolymers
Macromolecules, *sous presse* (2013)

33. D. Brunel, C. Anghel, D.Y. Kim, S. Tahir, S. Lenfant, A. Filoramo, T. Kontos, D. Vuillaume, V. Jourdain, V. Derycke,
Integrating Multiple Resistive Memory Devices on a Single Carbon Nanotube
Advanced Functional Materials, *sous presse* (2013)

32. T.K. Tran, K. Smaali, M. Hardouin, Q. Bricaud, M. Oçafrain, P. Blanchard, S. Lenfant, S. Godey, J. Roncali, D. Vuillaume
A Crown-Ether Loop-Derivatized Oligothiophene Doubly Attached on Gold Surface as Cation-Binding Switchable Molecular Junction
Advanced Materials, **25(3)**, 427-431 (2013)

31. O. Bichler, W. Zhao, F. Alibart, S. Pleutin, S. Lenfant, D. Vuillaume, C. Gamrat
Pavlov's Dog Associative Learning Demonstrated on Synaptic-like Organic Transistors
Neural Computation, **25(2)**, 549-566 (2013)

30. G. Ricoeur; S. Lenfant; D. Guerin; D. Vuillaume
Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A "Transition Voltage Spectroscopy" Study
The Journal of Physical Chemistry C, **116(39)**, 20722-20730 (2012)

29. M. Delalande, S. Clavaguera, M. Toure, A. Carella, S. Lenfant, D. Deresmes, D. Vuillaume, J.P. Simonato
Chemical functionalization of electrodes for detection of gaseous nerve agents with carbon nanotube field-effect transistors
Chemical Communication, **47(21)**, 6048-6050 (2011)

28. T.K. Tran, Q. Bricaud, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, D. Rondeau
Thiolate Chemistry: a Powerful and Versatile Synthetic Tool for Immobilization/Functionalization of Oligothiophenes on Gold Surface
Chemistry A european journal, **17**, 5628-5640 (2011)

27. G. Agnus, A. Filoramo, S. Lenfant, D. Vuillaume, J.P. Bourgoin, V. Derycke
High-speed programming of nanowire-gated carbon-nanotube memory devices
Small, 6, 23, 2659-2663 (2010)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

26. S. Karpe, M. Oçafrain, K. Smaali, S. Lenfant, D. Vuillaume, P. Blanchard, J. Roncali
Oligothiophene-Derivatized Azobenzene as Immobilized Photoswitchable Conjugated Systems
Chemical Communications, **46(21)**, 3657-3659 (2010)

25. S. Clavaguera, A. Carella, L. Caillier, C. Celle, J. Pécaut, S. Lenfant, D. Vuillaume, J-P Simonato,
Sub-ppm nerve agent detection with chemically functionalized silicon nanoribbon field-effect transistors
Angewandte Chemi Int., **49**, 4063-4065 (2010)

24. K. Smaali, S. Lenfant, S. Karpe, M. Oçafrain, P. Blanchard, D. Deresmes, S. Godey, A. Rochefort, J. Roncali, D. Vuillaume
High on-off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems
ACS Nano, **4 (4)**, 2411-2421 (2010)

23. D. Guérin, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume
Synthesis and electrical properties of fullerene-based molecular junctions on silicon substrate
Journal of materials chemistry, **20**, 2680-2690 (2010)

22. G. Agnus, W. Zhao, V. Derycke, A. Filoramo, Y. Lhuillier, S. Lenfant, D. Vuillaume, C. Gamrat, J-P Bourgoin
Two-Terminal Carbon Nanotube Programmable Devices for Adaptive Architectures
Advanced Materials, **22(6)**, 702-706 (2010)

21. F. Alibart, S. Pleutin, D. Guérin, C. Novembre, S. Lenfant, K. Lmimouni, C. Ganrat, D. Vuillaume,
An organic-nanoparticle transistor behaving as a biological spiking synapse
Advanced Functional Materials, **20(2)**, 330-337 (2010)

20. C. Celle; C. Suspene, J.P. Simonato, S. Lenfant, M. Ternissien, D. Vuillaume
Self-Assembled Monolayers for electrode fabrication and efficient threshold voltage control of organic transistors
Organic Electronics, **10(1)**, 119-126 (2009)

19. C. Petit, D. Zander, K. Lmimouni, M. Ternisien, D. Tondelier, S. Lenfant, D. Vuillaume
Gate pulse electrical method to characterize hysteresis phenomena in organic field effect transistor
Organic Electronics, **9(6)**, 979-984 (2008)

18. C. Anghel, V. Derycke, A. Filoramo, S. Lenfant, B. Giffard, D. Vuillaume, J.P. Bourgoin
Nanotube transistors as direct probes of the trap dynamics at dielectric-organic interfaces of interest in organic electronics and solar cells
Nanoletters, **8(11)**, 3619-3625 (2008)

17. G. Robert, V. Derycke, M.F. Goffman, S. Lenfant, D. Vuillaume, J.P. Bourgoin
Self-assembled molecular monolayers as ultrathin gate dielectric in carbon nanotube transistors
Applied Physics Letters, **93**, 143117 (2008)

16. M. Oçafrain, T.K. Tran, P. Blanchard, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, J. Roncali
Electropolymerized Self-Assembled Monolayers of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)-Thiophene Hybrid System
Advanced Functional Materials, **18(15)**, 2163-2171 (2008)

15. D.S. Sutar, S. Lenfant, D. Vuillaume, J.V. Yakhmi,
Electronic structure of highly crystalline polyaniline by study of tunneling conduction in n+-Si/self-assembled monolayer/polyaniline heterostructures
Organic Electronics, **9(5)**, 602-608 (2008)

14. T.K. Tran, M. Oçafrain, S. Karpe, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume,
Structural control of the horizontal double fixation of oligothiophenes on gold
Chemistry A European Journal, **14(20)**, 6237-6246 (2008)

13. A.K. Chauhan, D.K. Aswal, S.P. Koiry, S.K. Gupta, J.Y. Yakhmi, C.S Sürgers, D. Guerin, S. Lenfant, D. Vuillaume,
Self-assembly of the 3-aminopropyltrimethoxysilane multilayers on Si and hysteretic current-voltage characteristics
Applied Physic A, **90(3)**, 581-589 (2008)

12. O.J. Dautel, M. Robitzer, J.C. Flores, D. Tondelier, F. Serein Spirau, J.P. Lére-Porte, D. Guérin, S. Lenfant, M. Tillard, D. Vuillaume, J.J.E. Moreau,
Electroactive Nanorods and Nanorings designed by Supramolecular Association of □ conjugated oligomers
Chemistry A European Journal, ***14(14)***, 4201-4213 (2008)

11. N. Clément, S. Pleutin, O. Seitz, S. Lenfant, D. Vuillaume,
$1/f^{\gamma}$ Tunnel Current Noise through Si-bound Alkyl Monolayers
Physical Review B, **76***,* 205407 (2007)

10. M. Mottaghi, P. Lang, F. Rodriguez, A. Rumyantseva, A. Yassar, G. Horowitz, S. Lenfant, D. Tondelier, D.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Vuillaume,
Low-operating-voltage organic transistors made of bifunctional self-assembled monolayers
Advanced Functional Materials, **17(4)**, 597-604 (2007)

9. D. Guérin, C. Merckling, S. Lenfant, X. Wallart, S. Pleutin, D. Vuillaume
Silicon-Molecules-Metal Junctions by Transfer Printing: Chemical Synthesis and Electrical Properties
J. Phys. Chem. C, **111(22)**, 7947-7956 (2007)

8. D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guérin, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume,
Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics
Analytica Chimica Acta, 568(1–2), 84-108 (2006)

7. S. Lenfant , D. Guerin, F. Tran Van, C. Chevrot, S. Palacin, J.P. Bourgoin, O. Bouloussa, F. Rondelez & D. Vuillaume
Electron transport through rectifying self-assembled monolayer diodes on silicon: Fermi level pinning at the molecule-metal interface
Journal of Physical Chemistry. B, **110(28)**, 13947-13958 (2006)

6. S. Cros, M. Firon, S. Lenfant, P. Trouslard, L. Beck,
Study of thin calcium electrode degradation by ion beam analysis
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **251**, 257-260 (2006)

5. J. Borghetti, V. Derycke, S. Lenfant, P. Chenevier, A. Filoramo, M. Goffman, D. Vuillaume, J.P. Bourgoin
Optoelectronic switch and memory devices based on polymer functionalized carbon nanotube transistors
Advanced Materials, **18(19)**, 2535-2540 (2006)

4. D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume,
Tunnel current in self assembled monolayers of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane
Small, **1(7)**, 725-729 (2005)

3. D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume,
Fowler-Nordheim tunnelling and electrical stressed breakdown of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers
Nanotechnology, **16(12)**, 3064-30689 (2005)

2. S. Lenfant, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume,
Molecular rectifying diodes from self-assembly on silicon,
Nanoletters, **3(6)**, 741-746 (2003)

1. J. Collet, S. Lenfant, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, J.M. Gay, K. Kham, C. Chevrot,
High anisotropic conductivity in organic insulator/semiconductor heterostructure,
Applied Physic Letters, **76(10)**, 1339-1341 (2000)

A2.2 Conférences Internationales à Comité de Lecture

14. A. Carella, S. Clavaguera, C. Celle, S. Lenfant, D. Vuillaume, E. Dubois, V. Passi, L. Gorintin, P. Bondavalli, J.P. Simonato
Electrical nerve agents sensors based on chemically functionalized nanomaterials
Proceedings of 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo (NSTI-Nanotech 2012), june 18-21, 2012 Santa Clara, USA

13. J.P. Simonato, S. Clavaguera, A. Carella, M. Delalande, N. Raoul, S. Lenfant, D. Vuillaume, E. Dubois
New chemically functionalized nanomaterials for electrical nerve agents sensors
Sensors & their Applications XVI, S&A XVI, Cork, Ireland, september 12-14, 2011
J. Phys. : Conf. Ser., 307, 1 (2011)

12. A. Carella, S. Clavaguera, C. Celle, L. Caillier, S. Lenfant, D. Vuillaume, J.P. Simonato
Sub-ppm nerve agent detection with chemically functionalized silicon nanoribbon field-effect transistors G. Derue, P. Leclère, S. Lenfant, D. Vuillaume, R. Lazzaroni
Doping of poly(3-hexylthiophene) nanofibers: microscopic morphology and electrical properties
1st International Symposium on Flexible Organic Electronics, IS-FOE08, Halkidiki, Greece, july 9-11, 2008
Abstracts of papers of the American Chemical Society, **240**, 498-ORGN (2010)

11. S. Desbief, G. Derue, P. Leclère, S. Lenfant, D. Vuillaume, R. Lazzaroni
Doping of poly(3-hexylthiophene) nanofibers: microscopic morphology and electrical properties
1st International Symposium on Flexible Organic Electronics, IS-FOE08, Halkidiki, Greece, july 9-11, 2008
Eur. Phys. J. Appl. Phys., **46**, 12504 (2009)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

10. G. Horowitz, M. Mottaghi, P. Lang, F. Rodriguez, A. Yassar, S. Lenfant, D. Vuillaume,
On the crucial role of the insulator-semiconductor interface in organic thin-film transistors
Conference on Organic Field-Effect Transistors, San Diego (US), 13-15 aout 2006
Proceedings of the society of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE), 6336, U65-U75 (2006)

9. J.P. Bourgoin, J. Borghetti, P. Chenevier, V. Derycke, A. Filoramo, L. Goux, M. Goffman, S. Lyonnais, K. Nguyen, G. Robert, S. Streiff, J.M. Berthoux, H. Happy, G. Dambrine, S. Lenfant, D. Vuillaume
Directed Assembly for Carbon Nanotube Devices Fabrication
2006 International Electron Devices Meeting (IEDM 2006), 11-13 décembre 2006 San Francisco, Etats-Unis
International Electron Devices Meeting, 2006 International Electron Devices Meeting, Vol 1 and 2, 164-167 (2006)

8. V. Derycke, M. Goffman, J. Borghetti, E. Dujardin, A. Filoramo, P. Chenevier, J.M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, S. Lenfant, D. Vuillaume, J.P. Bourgoin
Carbon nanotubes self-assembly for electronic applications
MNE06, Barcelona, Spain, september 17-20, 2006
Proceedings of the 2006 International Conference on Micro and Nano Engineering

7. D. Vuillaume, S. Lenfant, D. Guérin, C. Delerue, C. Petit, G. Salace
Electronic properties of organic monolayers and molecular devices
50th Annual DAE-BRNS Solid State Physics Symposium, Mumbai, India, december 5-9, 2005
Pramana-J. Phys., 67, 1 (2006) 17-32

6. D.K. Aswal, C. Petit, G. Salace, D. Guérin, S. Lenfant, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume
Role of interfaces on the direct tunneling and inelastic tunneling behaviors through metal/alkylsilane/silicon junctions
International Conference on Trends in NanoTechnology, TNT 2005, Oviedo, Spain, august 29-september 2, 2005
Physica Status Solidi (a), 203(6), 1464-1469 (2006)

5. D. Zander, N. Hoffmann, K. Lmimouni, S. Lenfant, C. Petit, D. Vuillaume
Organic field effect transistor based on a novel soluble pentacene precursor and operating at low voltages
Insulating Films on Semiconductors (INFOS05), 22-24 juin 2005, Leuven, Belgique
Microelectronic Engineering, **80**, 394-397 (2005)

4. C. Petit, G. Salace, S. Lenfant, D. Vuillaume
Inelastic tunneling spectra of an alkyl self-assembled monolayer using a MOS tunnel junction as a test-bed
Insulating Films on Semiconductors (INFOS05), 22-24 juin 2005, Leuven, Belgique
Microelectronic Engineering, **80**, 398-401 (2005)

3. H. Ohnuki, M. Izumi, S. Lenfant, D. Guerin, T. Imakubo, D. Vuillaume,
Deposition of TTF derivative on carboxyl terminated self-assembled monolayers
9th European Conference on Organized Films, ECOF 2004, Valladolid, Spain, july 22-25, 2004
Applied Surface Science, **246(4)**, 392-396 (2005)

2. D. Vuillaume, S. Lenfant, C. Krzeminski, G. Allan, C. Delerue
Self-assembled molecular rectifying diodes on silicon: Synthesis, experimental and theoretical charge transport studies.
226th National Meeting of the American-Chemical-Society, New York, 7-11 septembre 2003
Abstracts of papers of the American Chemical Society, **226**, U388-U389 (2003)

1. S. Lenfant, D. Vuillaume,
The metal/organic monolayer interface in molecular electronic devices
European Workshop on Materials for Advanced Metallization, MAM 2003, La Londe les Maures, France, march 9-12, 2003
Microelectronic Engineering, **70(2-4)**, 539-550 (2003)

A2.3 Conférences Invitées

2. S. Lenfant
High ON-OFF Conductance Switching Ratio in Optically-driven Self Assembled Monolayers of Azobenzene-derivatized Oligothiophenes Grafted on Gold
International Conference on Physics of Emerging Functional Materials (PEFM-2010), 22-24 septembre 2010, Mumbai, Inde

1. S. Lenfant, D. Guérin, D. Vuillaume, D.K. Aswal, J.V. Yakhmi
Electronic and physical properties of molecular devices based on self-assembled monolayers on silicon oxide
Self-assembly Routes for Nanotech Materials (SARNam-06), 26-28 avril 2006, Mumbai, Inde

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

A2.4 Présentations orales dans une conférence

15. S. Lenfant, K. Smaali, D. Guérin, T. Mélin, D. Vuillaume, L. Ordronneau, A. Carella, C. Celle, J.P. Simonato
KPFM sur des transistors FET à base de nano-rubans de silicium fonctionnalisés pour la réalisation de détecteurs
16éme forum des microscopies à sonde locale, 25-29 mars 2013, Spa, Belgique

14. K. Smaali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, T.K. Tran, M. Hardouin, Q. Bricaud, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali, C. Krzeminski, F. Cleri, C. Delerue,
A crown-Ether-Derivatized Oligothiophene Doubly Attached on Gold Surface as Cation-Binding Electrical Switchable Molecular Junction
6th International Meeting on Molecular Electronics (Elecmol), 3-7 décembre 2012, Grenoble, France

13. G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Guérin, D. Vuillaume,
Molecule/Electrode Interface energetics in nanocontact molecular junctions: a "transition voltage spectroscopy" study
International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T2012), 23-27 juillet 2012 Paris, France,

12. G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Guérin, D. Vuillaume,
Molecule/Electrode Interface energetics in nanocontact molecular junctions: a "transition voltage spectroscopy" study
Materials Research Society (MRS) Spring meeting 2012, 9-13 avril 2012 San Francisco, USA

11. K. Smaali, S. Lenfant, D. Deresmes, S. Godey, D. Vuillaume, S. Karpe, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali, A. Rochefort,
Interrupteur optique réversible constitué d'une monocouche auto-assemblées de dérivés azobenzénes-oligothiophènes
Matériaux et Nanostructures π-conjugués (MNPC09), 19-23 octobre 2009, Arcachon, France

10. K. Smaali, S. Lenfant, D. Deresmes, S. Godey, D. Vuillaume, S. Karpe, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali,
Reversible electro-optical switch of self-assembled monolayers of azobenzene-derivatized oligothiophenes grafted on gold
4th International Meeting on Molecular Electronics (Elecmol), 8-12 décembre 2008, Grenoble, France

9. S. Lenfant, D. Deresmes, D. Vuillaume
Electronic transport throught alkylthiol monolayers under mechanical stress measured by conducting-AFM
Matériaux et Nanostructures π-conjugués (MNPC07), 17-21 septembre 2007, Grau du roi, France

8. S. Lenfant, D. Deresmes, D. Vuillaume
Caractérisation électronique sous contraintes mécaniques de monocouches auto-assemblées par Conducting-AFM
10éme forum des microscopies à sonde locale, 26-29 mars 2007, Troyes, France

7. S. Lenfant, D. Tondelier, T. Heim, K. Lmimouni, D. Guérin, D. Vuillaume, J.C.G. Flores, O.J. Dautel, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, J.J.E. Moreau
Étude par EFM de l'injection et de la delocalisation de charge dans des nanostructures organiques
9éme forum des microscopies à sonde locale, 27-31 mars 2006, Autrans, France

6. S. Lenfant, C. Merckling, D. Guérin, D. Vuillaume, F. Tran Van, C. Chevrot
Self-assembled molecular diodes on silicon
European Conference on Organized Films (ECOF), 22-25 juillet 2004, Vallaloid, Espagne

5. S. Lenfant, C. Merckling, D. Guérin, D. Vuillaume, F. Tran Van, C. Chevrot
Self-assembled molecular diodes on silicon
Ultimate lithography and nanodevice engineering, 13-16 juin 2004, Agelonde, France

4. S. Lenfant, C. Merckling, D. Guérin, D. Vuillaume, F. Tran Van, C. Chevrot
Diodes moléculaires auto-assemblées sur silicium
Journées Nationales du GDR « Nanoélectronique », 9-12 mai 2004, Aussois, France

3. S. Lenfant, J. Collet, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, J.M. Gay, K. Kham, C. Chevrot
Organisation et propriétés électroniques de monocouches d'alkylsiloxanes fonctionnalisées par des groupes conjugués,

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

7^{ièmes} Journées de la Matière Condensée, Société Française de Physique, 29 août-1er septembre 2000, Poitiers, France

2. S. Lenfant, D. Vuillaume
Etude de films organiques conducteurs monomoléculaires auto-assemblés,
Journées du GDR « Films moléculaires bidimensionnels », 27-30 juin 2000, Obernai, France

1. S. Lenfant, D. Vuillaume
Etude de films organiques conducteurs monomoléculaires auto-assemblés,
Journées du GDR « Films moléculaires bidimensionnels », 21-24 septembre 1999, Carcans Maubuisson, France

A2.5 Présentations par affiche dans une conférence

14. S. Lenfant, D. Demeter, M. Oçafrain, P. Blanchard, D. Guerin, C. Krzeminski, F. Cleri, J. Roncali, D. Vuillaume
A new photomechanical molecular switch based on a linear π-conjugated system
European Conference on Molecular Electronics (ECME 2013), 3-7 septembre 2013, Londres, Royaume-Uni

13. G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Vuillaume
Assessment of the "Transition Voltage Spectroscopy" to estimate the barrier height in molecular junctions
5th International Meeting on Molecular Electronics (Elecmol'10), 6-10 décembre 2010, Grenoble, France

12. K. Smali, S. Lenfant, D. Deresmes, S. Godey, D. Vuillaume, S. Karpe, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali,
Reversible electro-optical switch of self-assembled monolayers of azobenzene-derivatized oligothiophenes grafted on gold
Molecular Electronics IX, 12-15 décembre 2008, Kauai, Hawaii, Etats-Unis

11. S. Lenfant, K. Smali, D. Deresmes, S. Godey, D. Vuillaume, K. Tran, M. Oçafrain, S. Karpe, P. Blanchard, J. Roncali,
Self-Assembled Monolayer of π-Conjugated Molecules on Gold for Electric and Photoelectric Studies
Electronic structure and processes at molecular-based interfaces (ESPMI-08), 9-12 juin 2008, Princeton, Etats-Unis

10. M. Oçafrain, K. Tran, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume
Caractérisation électronique par Conducting AFM de monocouches auto-assemblée électropolymérisées à base de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT)
Matériaux et Nanostructures π-conjugués (MNPC07), 17-21 septembre 2007, Grau du roi, France

9. S. Lenfant, D. Deresmes, D. Vuillaume
Electronic transport through alkylthiol monolayers under mechanical stress measured by Conducting-AFM
European Conference on Molecular Electronic (ECME9), 5-8 septembre 2007, Metz, France

8. S. Lenfant, D. Deresmes, D. Vuillaume
Electronic transport through alkylthiol monolayers under mechanical stress measured by Conducting-AFM
E-MRS, 28 mai – 1 juin 2007, Strasbourg, France

7. S. Lenfant, D. Deresmes, D. Vuillaume,
Electronic transport through alkylthiol monolayers under mechanical stress measured by Conducting-AFM
Elecmol'06, 11-15 decembre 2006, Grenoble, France

6. S. Lenfant, M. Mottaghi, P. Lang, F. Rodriguez, A. Rumyantseval, A. Yassar, G. Horowitz,
Organic transistors based on self-assembled monolayers
Trends in Nanotechnology (TNT 2006), 4-8 september 2006, Grenoble, France

5. C. Petit, G. Salace, S. Lenfant, D. Vuillaume,
Inelastic electron tunnelling in metal/alkylsilane/silicon juntions
Journée Thématique du Club EEA Nanoélectronique, 15-16 mars 2006, Lille, France

4. D. Guérin, C. Merckling, S. Lenfant, D. Vuillaume,
Silicon-molecules-metal junctions by nanotransfer printing: chemical synthesis and electrical properties
European Conference on Molecular Electronic (ECME8), 29 juin-2 juillet 2005, Bologna, Italie

3. C. Merckling, D. Guérin, S. Lenfant, D. Vuillaume
Silicon-molecules-metal junctions by nanotransfer printing, chemical synthesis and electrical properties
The 5th French-Japan conference on nanomaterials, 11-13 octobre 2004, Bordeaux, France

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

2. S. Lenfant, M. Firon, J. Leroy, L. Sicot, H. Khodja, P. Trouslard
Ion beam microprobe measurements of multilayer polymer/LiF/metal
European Conference on Molecular Electronics (ECME7), 10-14 septembre 2003, Avignon, France

1. S. Lenfant, J. Collet, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, J.M. Gay, K. Kham, C. Chevrot
Organisation et propriétés électroniques de monocouches d'alkylsiloxanes fonctionnalisées par des groupes conjugués,
Colloque Electronique et Nanotechnologies Moléculaires, 27-28 octobre 1999, Paris, France

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr