

Chroniques du GDR NEMO

Electronique

Moléculaire



Sommaire

<i>Polymères de coordination multifonctionnels basés sur des hélicènes et des complexes d'Ytterbium</i>	4
Denis Frath	
<i>Identification des différentes interactions non-covalentes participant au transport électronique</i>	5
Stéphane Lenfant	
<i>Contacteur des nanorubans de graphène avec des nanotubes de carbone</i>	6
Stéphane Lenfant	
<i>Electronique supramoléculaire avec des radicaux</i>	7
Pascal Martin	

Denis Frath

Il existe actuellement un fort intérêt pour les systèmes moléculaires combinant les caractéristiques inhérentes aux lanthanides avec des propriétés de chiralité. En effet, ils ouvrent la voie à des effets croisés fascinants tels que la ferroélectricité, le comportement d'aimant à molécule unique (SMM), le dichroïsme magnéto-chiral (MChD), les effets magnétoélectriques, le dichroïsme circulaire naturel des rayons X (XNCD), la luminescence à polarisation circulaire (CPL) ou la sélectivité de spin induite par la chiralité. Ces composés sont également valorisables en optique non linéaire, en détection chirale ou en catalyse asymétrique.

Les auteurs de ce consortium coordonné principalement par des chercheurs de l'**Université de Rennes, de l'Université Grenoble Alpes et du CNRS** ont développé une architecture supramoléculaire basée sur l'association de complexes d'Ytterbium (III) et d'hélicènes (Figure 1a). Ces polymères de coordination ont été isolés dans leur forme énantiopure (*M* et *P*) et caractérisés notamment par diffraction des rayons X. Ces matériaux présentent une combinaison sans précédent de comportement SMM induit par le champ, de CPL dans le proche infrarouge et de MChD à température ambiante.

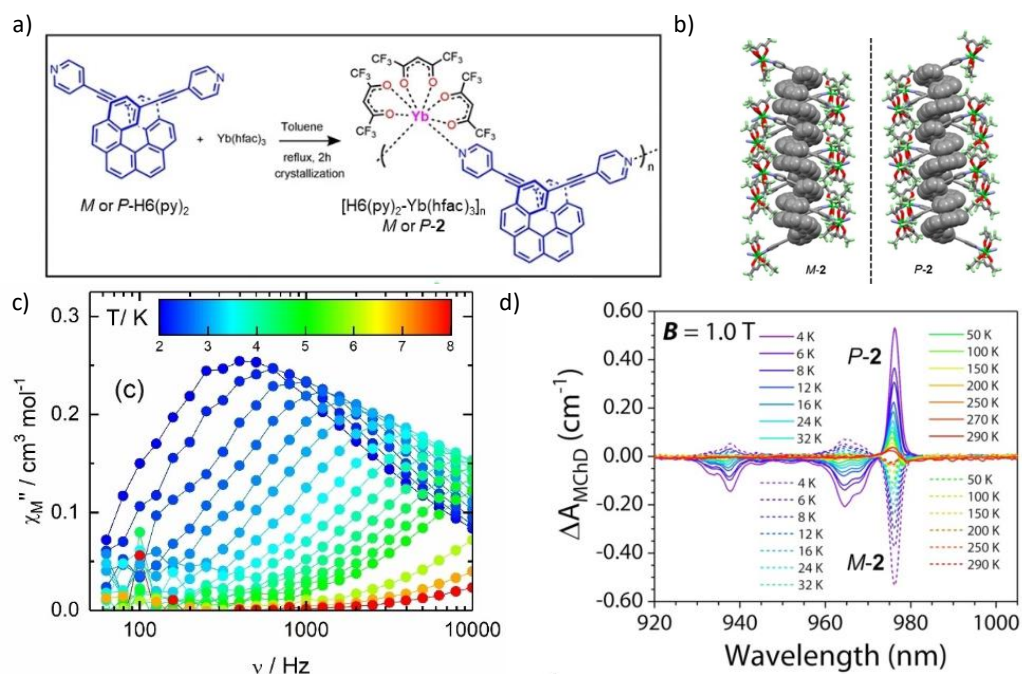


Figure 1 : a) Schéma de synthèse des complexes polymères *M*-2 et *P*-2 b) Arrangement supramoléculaire des énantiomères *M*-2 et *P*-2 selon l'axe *a*. c) Dépendance en fréquence de χ_M'' pour *M*-2 entre 2 et 8K sous un champ de 1600 Oe. d) variation en température du spectre MChD (920 - 1005 nm) des composés *M*-2 et *P*-2 sous un champ magnétique $B = \pm 1.0T$. (Schéma adapté de l'article : *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 62, e202215558, 2023)

Les propriétés magnétiques ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Figure 1c) et montrent que la valeur de susceptibilité varie en fonction du champ magnétique externe appliqué, confirmant ainsi l'existence d'une relaxation magnétique lente et d'un comportement d'aimant à molécule unique induit par le champ. Des mesures de CPL à l'état solide ont aussi montré la capacité d'émettre de la lumière polarisée circulairement dans le proche-infra rouge avec un facteur de dissymétrie atteignant + 0,007 pour l'énantiomère *M* à 978 nm. Une étude des propriétés de dichroïsme magnéto-chiral a également été conduite démontrant une réponse MChD avec des signaux à l'intensité très élevée, environ 0,5 cm⁻¹ à 978 nm pour un champ magnétique appliqué de 1T (Figure 1d). De plus, cette signature magnéto-chiral reste observable à température ambiante, ce qui est extrêmement rare dans la littérature.

"Multifunctional Helicene-Based Ytterbium Coordination Polymer Displaying Circularly Polarized Luminescence, Slow Magnetic Relaxation and Room Temperature Magneto-Chiral Dichroism"; K. Dhbaibi, M. Grasser, H. Douib, V. Dorcet, O. Cador, N. Vanthuyne, F. Riobé, Dr. Olivier Maury, S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, B. Bagueard, G. L. J. A. Rikken, C. Train, B. Le Guennic, M. Atzori, F. Pointillart, J. Crassous : *Angewandte Chemie International Edition*, 62, e202215558, (2023). DOI : [10.1002/anie.202215558](https://doi.org/10.1002/anie.202215558)

Stéphane Lenfant

Une part importante des études sur la caractérisation électronique individuelle de molécule repose la **technique des jonctions cassées**, soit par STM (*scanning tunneling microscope- break-junction* - STM-BJ) ou soit par des jonctions à cassure contrôlée mécaniquement (*mechanically controlled break junction* - MCBJ). Ces techniques expérimentales très utilisées dans le domaine ont permis de démontrer de nombreuses propriétés physiques à l'échelle de la molécule. Cependant, cette approche à elle seule ne fournit pas d'information structurale sur la jonction moléculaire, rendant difficile l'établissement d'une relation claire entre la structure de la jonction et les propriétés de transport électronique au sein de cette même jonction.

Face à cette limitation, des chercheurs du **Tokyo Institute of Technology** ont associé des mesures de MCBJ pour étudier le transport électronique, avec des mesures de diffusion Raman exaltée de surface (*Surface-enhanced Raman spectroscopy*- SERS) pour étudier la structure de la jonction (voir principe expérimental à la Fig. 2a). Ce couplage entre les deux techniques ont permis d'étudier l'influence sur le transport électronique des interactions non-covalentes dans la jonction moléculaire.

La molécule étudiée est une molécule de naphthalenethiol qui forme une liaison covalente avec une seule électrode d'or. L'interaction non-covalente avec la seconde électrode peut être de différents types : un couplage direct entre le groupement π de la molécule et l'électrode (couplage fort), un couplage indirect entre le groupement π de la molécule et l'électrode via un gap (couplage faible), et une autre possibilité la présence de deux molécules greffées chacune à une électrode et couplées par une interaction $\pi-\pi$ (voir les schémas de ces trois configurations dans le cadre de la Fig. 2a).

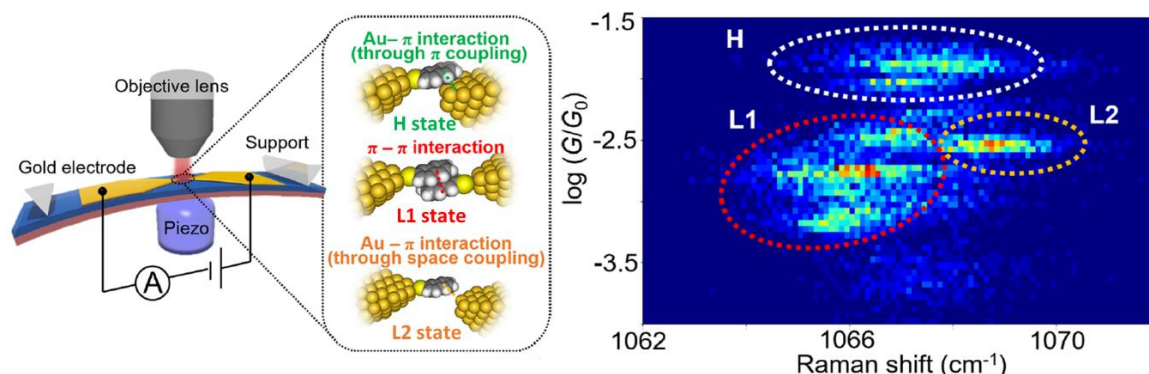


Figure 2 : (a) Illustration schématique de la jonction à cassure contrôlée mécaniquement (MCBJ) combinée à la mesure de diffusion Raman exaltée de surface (SERS). L'encart représente les interactions possibles impliquées dans la jonction moléculaire de naphthalenethiol. (b) Histogramme bidimensionnel (2D) de la conductance en fonction du décalage Raman mesurée dans les jonctions moléculaires formées. Différents états dans la jonction moléculaire nommés H, L1 et L2 ont été identifiés dans cette étude. (Schéma adapté de l'article : *Journal of the American Chemical Society* 2023, 145, 29, 15788-15795)

Selon les auteurs, une simple mesure statistique de la conductance dans la jonction permet de distinguer le couplage fort (noté état H) des deux autres types de couplage. Par contre cette mesure ne permet pas de distinguer le couplage faible d'un couplage $\pi-\pi$ dans la jonction. En effet, ces deux couplages possèdent des conductances plus faibles et du même ordre de grandeur. Cependant en associant chaque mesure de conductance au décalage Raman obtenu par SERS sur la jonction (Fig. 2b), deux familles de points apparaissent correspondant à des états notés L1 et L2. En s'appuyant sur des calculs numériques, les auteurs associent l'état L1 à un transport électronique via un couplage $\pi-\pi$ et l'état L2 via un couplage faible.

Cette étude en utilisant simultanément le SERS et les mesures $I-V$ par MCBJ, a permis de distinguer les diverses interactions non-covalentes mises en jeu dans la jonction moléculaire à base naphthalenethiol lors du transport électronique. Ces résultats mettent en avant une technique prometteuse pour caractériser électriquement et structurellement les jonctions moléculaires, et ils fournissent des informations importantes sur les interactions $\pi-\pi$, ouvrant la voie à l'utilisation de molécules aromatiques dans la conception de futurs dispositifs et technologies électroniques.

"Intermolecular and Electrode-Molecule Bonding in a Single Dimer Junction of Naphthalenethiol as Revealed by Surface-Enhanced Raman Scattering Combined with Transport Measurements", K. Homma, S. Kaneko, K. Tsukagoshi, T. Nishino, *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 29, 15788-15795, (2023) DOI: [10.1021/jacs.3c02050](https://doi.org/10.1021/jacs.3c02050)

Stéphane Lenfant

L'étude des **nanorubans de graphène** (GNR) a suscité un intérêt croissant au cours des 15 dernières années, grâce à la mise en évidence de propriétés exceptionnelles de ces nano-objets dans des domaines tels que l'électronique, la photonique, la spintronique et les composants quantiques. Cependant, l'intégration et la réalisation des contacts électriques avec ces nanorubans de graphène pour étudier leurs propriétés prometteuses, restent un challenge majeur en raison de leurs dimensions nanométriques. En effet, les **GNRs présentent une largeur et un espacement de l'ordre de 1 à 2 nm**, des valeurs inférieures aux limites actuelles de la lithographie électronique. De plus, il est crucial de contrôler avec précision le contact électrique avec le GNR afin de prévenir toute contamination ou détérioration pour préserver les nombreuses propriétés du GNR.

L'équipe menée par **Mickael L. Perrin de l'École polytechnique fédérale de Zurich** en Suisse démontre une approche inédite pour répondre à ces problématiques. Elle utilise des nanotubes de carbone, dont le diamètre très petit est proche de 1 nm, pour contacter ces GNRs. La réalisation des électrodes métalliques pour les trois grilles du transistor (voir schéma de principe à la Fig. 3a) est obtenue de manière habituelle par lithographie électronique. Puis après avoir formé l'isolant de grille de 30 nm d'alumine, les nanotubes de carbone métalliques ou semi-conducteurs sont déposés en surface. Toujours par lithographie électronique, ces nanotubes sont contactés à des électrodes métalliques source et drain puis sont gravés pour former un nanogap de 15 à 25 nm qui accueillera le GNR (Fig. 3b). Un film dense de GNRs (nommés 9-AGNR et présenté à la Fig. 3c) synthétisé sur un substrat d'or, est finalement transféré à la surface du transistor. Un unique GNR comble le nanogap formé dans le nanotube pour être contacté.

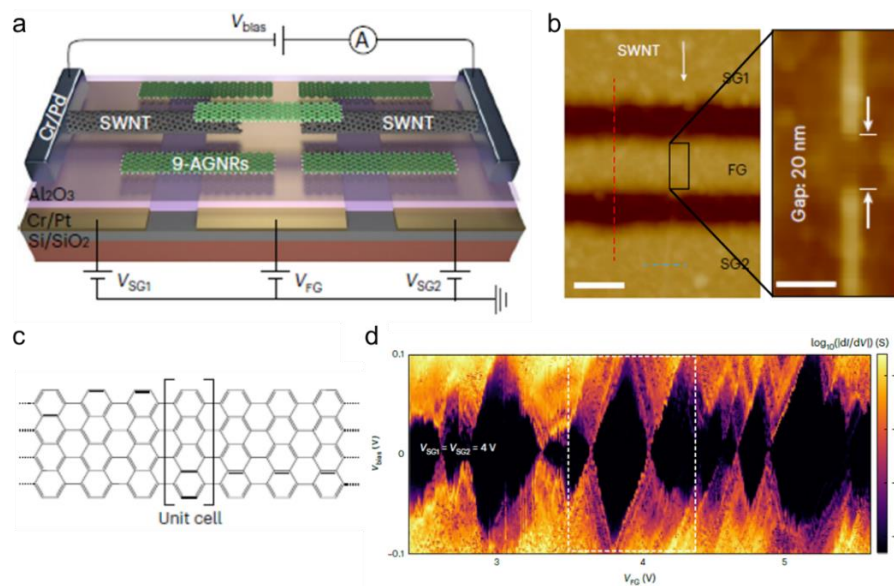


Figure 3 : (a) Schéma du transistor avec le circuit de mesure ; (b) Image AFM des trois grilles notées SG1, FG et SG2 sous le nanotube de carbone à simple paroi, avec un zoom sur le nanogap réalisé dans le nanotube pour accueillir de nanoruban (barre d'échelle de 20 nm) ; (c) Structure moléculaire du nanoruban de graphène nommé 9-AGNR étudié ; (d) Transport électronique dans les transistors de 9-AGNR avec des électrodes en nanotubes à paroi unique métalliques : la conductance différentielle est présentée en échelle de couleur en fonction de V_{FG} et V_{Bias} à $V_{SG1} = V_{SG2} = 4$ V. (Figure adaptée de l'article : *Nature Electronics* 6, pages 572–581, 2023).

Le transistor ainsi formé est constitué d'un unique GNR en contact avec un unique nanotube de carbone. En effet, ces dispositifs entièrement en carbone (nanoruban-nanotube) présentent des phénomènes de transport quantique, notamment un **blocage de Coulomb**, des états excités d'origine vibratoire et un **blocage de type Franck-Condon**, qui indiquent la présence de GNRs individuels dans les dispositifs. A titre d'exemple des propriétés obtenues sur ce transistor, la Figure 3d montre un régime à transistor à électron unique bien résolu avec de multiples résonances parallèles aux bords des diamants de Coulomb.

Bien que pour l'instant le rendement de fabrication demeure faible avec un taux de fonctionnement de 3,3% pour environ 2500 fabriqués, il n'en demeure pas moins qu'à ce jour ces auteurs détiennent **le record de la plus faible largeur d'électrode de contact sur un GNR** avec une largeur d'environ 1 nm. Ces dispositifs ouvrent de nombreuses perspectives pour les **technologies quantiques** notamment.

"Contacting individual graphene nanoribbons using carbon nanotube electrodes", J. Zhang, L. Qian, G. Borin Barin, A. H. S. Daaoub, P. Chen, K. Müllen, S. Sangtarash, P. Ruffieux, R. Fasel, H. Sadeghi, J. Zhang, M. Calame, M. L. Perrin, *Nature Electronics* volume 6, pages 572–581 (2023) DOI : [10.1038/s41928-023-00991-3](https://doi.org/10.1038/s41928-023-00991-3)

Toujours en recherche de nouveautés l'électronique moléculaire se tourne dorénavant vers de nouveaux systèmes moléculaires comportant plusieurs états de charge. De nombreux efforts ont été consacrés à la fabrication de jonctions moléculaires intégrant soit des structures sensibles à l'environnement susceptible d'être oxydé ou réduite, soit des systèmes de mesure couplant plusieurs techniques pour mettre en évidence la présence de ces espèces chargées. Cependant le défi reste entier quant à la création et la stabilité de ces espèces chargées au niveau de la molécule unique et dans des environnements difficiles à contrôler.

Les chercheurs de l'**Université de Xiamen** ont étudié le comportement d'une molécule type, la tetraméthylbenzidine (encart dans la Fig. 4b), dans un montage de jonction moléculaire STM Break Junction (BJ) couplé avec un potentiostat permettant d'appliquer un potentiel de grille dans la solution électrolytique du montage (Figure 4a). La difficulté réside dans la conservation des caractéristiques d'état de charge des molécules et l'analyse des histogrammes de conductance.

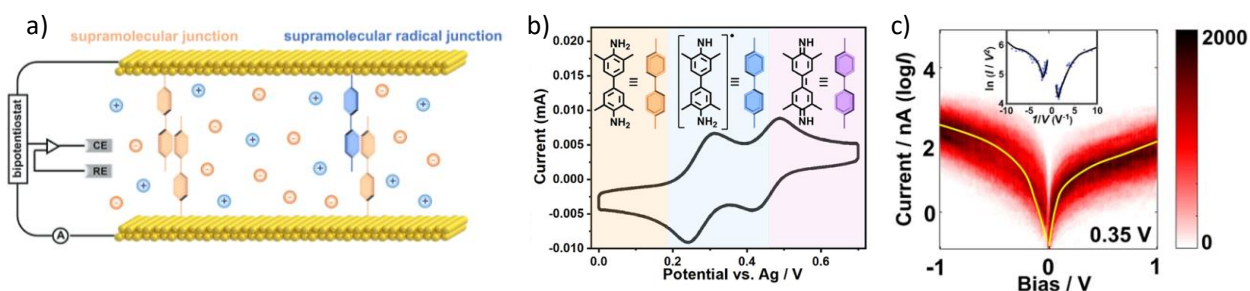


Figure 4 : a) Schéma global du dispositif de mesure de conductance. b) voltammétrie cyclique de la tetraméthylbenzidine (TMB). c) histogramme 2D des $I-V$ mesurée par STM-BJ pour la molécule de TMB avec un potentiel de grille de 0.35V. Encadré : diagramme *Transition Voltage Spectra* (TVS) dans ces conditions. (Figure adaptée de l'article : *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 17232, 2023.)

Les auteurs ont ainsi pu caractériser par des mesures spectrales (en UV et par résonance de spin électronique ou ESR) la formation *in situ* des espèces chargées, et ont obtenu les histogrammes de conductance correspondant à chaque potentiel de grille appliqué. Ces mesures ont mis en évidence la présence de molécules chargées et une nette différence de conductance (1 décade) selon l'état d'oxydoréduction des molécules (Figure 4b). De plus pour affiner leurs analyses les chercheurs ont utilisé une mesure de bruit (*flicker noise*) afin de distinguer deux types de régime de transport. En effet le résultat marquant de ce travail réside dans la distinction d'un régime de transport « *through-space* » et un régime « *through-bond* » selon l'état d'oxydation des molécules. Cette distinction a été validée par des calculs théoriques permettant de montrer que le gap HOMO-LUMO se réduit et que le niveau HOMO de la molécule se rapproche du niveau de Fermi de l'électrode lors du régime « *through-space* » (Figure 4c). Ceci a pour effet d'augmenter la conductance de la jonction. Cette étude renforce la compréhension des mécanismes apparaissant dans les jonctions et l'importance de l'état redox des molécules dans ces dispositifs.

"Supramolecular Radical Electronics" T. Gao, A. Daaoub, Z. Pan, Y. Hu, S. Yuan, Y. Li, G. Dong, R. Huang, J. Liu, S. Sangtarash, J. Shi, Y. Yang, H. Sadeghi, W. Hong; *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 17232, (2023). DOI : [10.1021/jacs.3c04323](https://doi.org/10.1021/jacs.3c04323).

Experts et membres du Conseil Scientifique NEMO

Amandine BELLEC

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

Marie Laure BOQUET

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

Xavier BOUJU

CEMES – UPR 8011, Toulouse

Stéphane CAMPIDELLI

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

DRF/IRAMIS/NIMBE (UMR 3685) – Saclay

Frédéric CHERIOUX

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

UMR 6174, Besançon

Saïoa COBO

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

Johann CORAUX

Institut Néel – UPR 2940, Grenoble

Jean-François DAYEN

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

Bruno FABRE

Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR 6226, Rennes

Benoit HACKENS

Université Catholique de Louvain, Louvain (Belgique)

Jean Christophe LACROIX

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

Philippe LECLERE

Laboratory for Chemistry of Novel Materials, Mons (Belgique)

Richard MATTANA

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

Anna PROUST

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

Patrice RANNOU

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

Paolo SAMORI

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

Pierre SENEOR

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

Olivier SIRI

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

Dominique VUILLAUME

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

Jean WEISS

Institut de Chimie de Strasbourg – UMR 7177, Strasbourg

Membres du bureau NEMO

Pascal Martin, Directeur du GDR

Laboratoire ITODYS, UMR 7086, Université de Paris Cité

Yannick Dappe, Directeur adjoint du GDR

Laboratoire SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay

Stéphane Lenfant, Directeur adjoint du GDR

Laboratoire IEMN, UMR 8520, Université de Lille

Maria Luisa Della Rocca

Laboratoire MPQU, MR 7162, Université de Paris Cité

Laurent Limot

Laboratoire IPCMS, UMR 7504, Université de Strasbourg

Denis Frath

Laboratoire LCH, UMR 5182, ENS de Lyon

Neus Vila

Laboratoire LCPME, UMR 7564, Université de Lorraine

Vincent Huc

Laboratoire ICMMO, UMR 8182, Université Paris Saclay