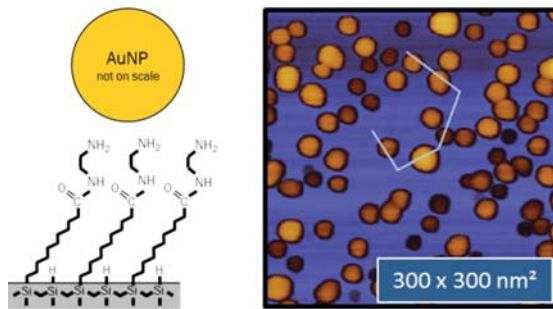


## Des nanoparticules d'or pour l'électronique moléculaire

**À l'aube du troisième millénaire, les nanoparticules d'or ont dévoilé quelques propriétés qui les rendent très prisées autant pour la recherche fondamentale que pour les applications. On peut mentionner leurs propriétés optiques (résonance de plasmon), catalytiques (réactivité chimique inattendue des très petites particules) et thérapeutiques (fonctionnalisation pour le ciblage de cellules cancéreuses). Depuis 2005, les chercheurs leur ont trouvé une nouvelle fonction, celle de « nano-réservoirs » à électrons, si petits qu'ils permettent de contrôler un courant électrique, électron par électron. Ainsi, il peut être envisagé une électronique avec les plus faibles courants imaginables, comme une miniaturisation ultime. Ces effets à un seul électron sont basés sur le phénomène de blocage de Coulomb, régi par la physique quantique et qui apparaît quand on considère un conducteur électrique assez petit (une nanoparticule d'or) pour que l'ajout d'un électron supplémentaire à ce conducteur ne se fasse pas spontanément sous l'effet de l'agitation thermique et puisse être contrôlé en appliquant une tension.**

**C'est à ce niveau que se situe la recherche menée par Olivier Pluchery au sein de l'équipe « Physico-chimie et dynamique des surfaces » de l'INSP dans le cadre d'un consortium de trois laboratoires réunissant l'INSP, le Laboratoire de réactivité de surface (LRS, UPMC) et l'université du Texas à Dallas (UTD). Ils ont fabriqué un tel assemblage de nanoparticules d'or et de molécules sur du silicium qui présente un comportement électrique de blocage de Coulomb.**

Le point de départ est une surface hybride, c'est-à-dire une interface basée sur des molécules organiques et un substrat cristallin de silicium. Les chercheurs du consortium INSP, LRS et UTD ont greffé une couche moléculaire sur du silicium via des liaisons covalentes Si-C. Cette couche est extrêmement ordonnée afin de rendre ses propriétés électroniques les plus reproductibles possibles. Sur cette surface moléculaire, des nanoparticules d'or ont été fixées également par des liaisons covalentes (voir Fait d'actu 2010). Ce sont les chaînes moléculaires qui permettent d'ajuster la distance substrat-nanoparticule avec une précision inférieure à 0,1 nm. Les chercheurs ont utilisé deux types de molécules qui ont permis de régler cet écartement à 1,3 et 1,6 nm. Cet assemblage silicium-molécule-nanoparticule constitue ainsi une première jonction tunnel. Les interfaces ont été caractérisées et contrôlées par diverses techniques : XPS, FTIR, ellipsométrie, STM et AFM (voir Figure 1). Sur l'une de ces interfaces, ils positionnent ensuite la pointe d'un microscope à effet tunnel à environ 0,5 nm au-dessus de la nanoparticule et une seconde jonction tunnel est ainsi réalisée. Les nanoparticules préparées par le LRS, ont un diamètre ajusté à 7 nm de manière à donner lieu au blocage de Coulomb à basse température (40K). L'atout majeur de ces interfaces est de permettre de greffer des molécules sur le silicium en évitant toute trace d'oxydation. En effet, l'oxyde de silicium étant isolant, il aurait constitué une barrière que les électrons n'auraient pu traverser.



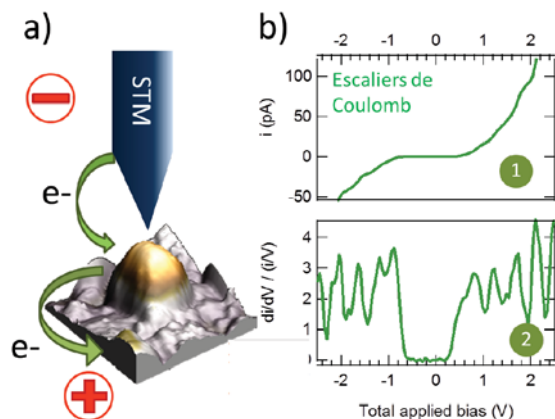
**Figure 1**

Une couche moléculaire ordonnée greffée sur silicium permet de fixer des nanoparticules d'or. La couche moléculaire est obtenue par voie aqueuse, par hydrosilylation et elle est terminée par une fonction amine de manière à former une liaison chimique avec les nanoparticules. Deux types de couches moléculaires ont été réalisées : l'une avec une chaîne à 7 atomes de carbone (épaisseur totale de 1,3 nm), l'autre avec une chaîne à 11 atomes de carbone (1,6 nm). L'image AFM montre la répartition des nanoparticules dont la taille varie entre 3 et 10 nm (taille moyenne de 7.0 nm).

Avec les échantillons décrits plus haut, la nanoparticule d'or est donc connectée par deux jonctions tunnel à deux électrodes : au substrat de silicium d'une part, et à la pointe STM d'autre part (Figure 2-a). Il s'agit ensuite de mesurer les courants traversant ce système avec une précision de l'ordre de quelques pico-ampères afin de détecter des transferts d'électrons uniques.

La courbe 1 (Figure 2-b) a été mesurée à l'INSP sous ultravide à une température de 40K par le STM de l'équipe. Elle montre la forme du courant en fonction de la tension appliquée sur la double jonction tunnel : on distingue les « escaliers de Coulomb », où chaque marche correspond à un électron supplémentaire dans la nanoparticule. Pour que ces marches de Coulomb soient plus visibles, la courbe 2 représente la dérivée de la précédente. Les marches apparaissent ainsi comme des pics. On peut donc constater qu'en appliquant une tension de +2,0V, on place 3 électrons supplémentaires dans la nanoparticule.

Ces résultats démontrent la validité de notre approche dans laquelle l'assemblage moléculaire permet d'imposer des distances nanoparticules-substrat avec un contrôle meilleur que 0,1 nm.



**Figure 2**

a) Schéma de principe de la double jonction tunnel constituée du substrat de silicium, de la couche moléculaire, de la nanoparticule et de la pointe STM.

b) Quand la pointe est polarisée par rapport au substrat, on peut mesurer un courant constitué d'électrons traversant un à un ce dispositif. A une température de 40K, ce courant présente des marches de 10 pA que l'on distingue sur la courbe 1 et qui deviennent plus clairement visibles en apparaissant comme des pics quand on en calcule la dérivée (courbe 2).

Un contrôle de la charge à l'électron près est une véritable prouesse qui démontre combien l'interface silicium-molécule est bien homogène électriquement et comment les nanoparticules jouent leur rôle de « nano-réservoirs » à électrons. À titre de comparaison, le stockage de l'information dans une clé USB se fait par des « 0 » et des « 1 », par paquet de 20 000 électrons (chiffres 2008) ! On peut donc envisager des mémoires à un électron, qui seraient 20 000 fois moins gourmandes en énergie que les mémoires flash actuelles. Cette étude montre aussi qu'une bonne maîtrise du greffage moléculaire sur silicium peut offrir des solutions en nano-électronique pour mieux maîtriser les épaisseurs d'isolants.

## Référence

“Gold nanoparticles on oxide-free silicon-molecule interface for single electron phenomena”

Caillard, L.; Seitz, O.; Campbell, P.; Doherty, R.; Lamic-Humblot, A.-F.; Lacaze, E.; Chabal, Y. J.; Pluchery, O.

Langmuir 2013, 29, (16), 5066–5073.

## Contact

olivier.pluchery@insp.jussieu.fr