UNIVERSITE DE PARIS

Ecole doctorale Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED388)

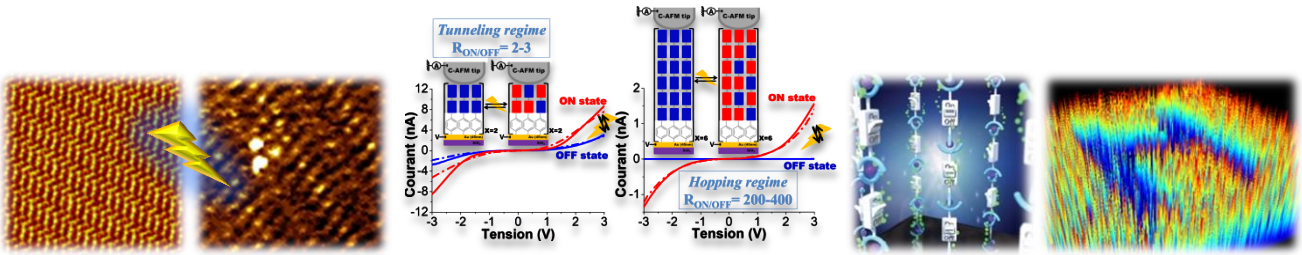
Laboratoire INTERFACES, TRAITEMENTS, ORGANISATION et DYNAMIQUE des SYSTEMES (ITODYS)

Présentée et soutenue publiquement à Paris le 16/03/2021

Par Imen Hnid

Pour obtenir le grade de DOCTEURE DE L'UNIVERSITE DE PARIS
SPECIALITE : Nanoscience, Matériaux, Surfaces
Dirigée par Jean Christophe Lacroix

Surfaces et jonctions moléculaires photo-actives : organisations, fonctionnalisations et caractérisations par microscopie à effet tunnel et microscopie à force atomique et pointe conductrice



Devant un jury composé de :

Rapporteurs	M. Lionel Patrone	Aix-Marseille Université Chargé de Recherche CNRS, HDR
Présidente du jury	Mme. Anna Proust	Sorbonne Université Professeure
Examinateurs	M. Dominique Vuillaume	Université de Lille Directeur de recherche CNRS
	M. Paolo Samori	Université de Strasbourg Professeur
	Mme. Elizabeth Boer Duchemin	Université Paris-Saclay Maître de conférences
Invités	M. Frédéric Lafolet	Université de Paris Maître de conférences
	Mme. Xiaonan Sun	Université de Paris Ingénieure de Recherche CNRS
Directeur de thèse	M. Jean Christophe Lacroix	Université de Paris Professeur

Except where otherwise noted, this is work licensed under
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/

Résumé : Ce travail concerne le dépôt sur surface, la visualisation et l'étude des propriétés de transport des systèmes moléculaires incorporant des unités de photochromes. Dans une première partie, nous avons étudié, par microscopie à effet tunnel (STM), l'auto-assemblage et la photo-commutation des deux dérivés photochromes (un dérivé d'azobenzène et un dérivé du diaryléthène (DAE)) à l'interface liquide/solide et à température ambiante. Nous avons observé que diverses structures supramoléculaires peuvent être construites et partiellement contrôlées à l'aide de la reconnaissance moléculaire. De plus, la photo-commutation réversible des azobenzènes et des diaryléthènes à l'échelle d'une seule molécule à l'interface liquide/solide et à température ambiante a pu être mise en évidence, ce qui est rarement observé dans les conditions ambiantes. Ensuite nous avons étudié des jonctions moléculaires (MJ) métal/molécules/métal. Pour cela, nous avons utilisés des surfaces d'or, la réduction des sels de diazoniums pour greffer les molécules avec des épaisseurs contrôlées et une pointe conductrice d'AFM pour compléter les jonctions. Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement des MJ incorporant des oligomères de DAE avec deux différentes épaisseurs avant et après des irradiations lumineuses. La jonction formée par DAE_{3nm} a donné un rapport ON/OFF de courant de 2-3, alors que la jonction formée par DAE_{9nm} a donné un rapport ON/OFF de 200-400. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le transport dans des jonctions moléculaires bicouches constituées de deux molécules différentes $(DAE/BTB)_{9nm}$. Des rapports ON/OFF supérieurs à 10 000 ont été obtenus de manière reproductible. Les rapports ont été donc d'avantage améliorés. Cette structure bicouche fournit une façon originale pour fabriquer des systèmes de commutation et atteindre des rapports ON/OFF élevés et rarement observé dans des dispositifs à base de photochromes.

Mots clefs : surfaces modifiées, surfaces photo-actives, photochrome, photo-commutation, jonctions moléculaires, STM, C-AFM.

Abstract : This work concerns the surface deposition, visualization and study of the transport properties of molecular systems incorporating photochromic units. First, we studied by the scanning tunneling microscope (STM) the self-assembly and photo-switching of two photochromic molecules (an azobenzene derivative and a diarylethene derivative (DAE)) at the solid/liquid interface and at room temperature. We have observed that the 2D supramolecular structures can be generated and controlled using molecular recognition. In addition, reversible photo-switching of azobenzenes and diarylethenes at the single molecule level and at the solid/liquid interface and at room temperature has been evidenced, which is rarely observed under ambient conditions. Then we studied metal/molecules/metal molecular junctions (MJs). We did this by using gold surfaces, reducing diazonium salts to graft molecules with controlled thicknesses, and an AFM conductive tip to complete the junctions. First, we studied the behavior of MJs incorporating DAE oligomers with two different thicknesses. The junction formed by DAE_{3nm} gave an ON/OFF current ratio of 2-3, while the junction formed by DAE_{9nm} gave an ON/OFF ratio of 200-400. Secondly, we studied transport in bilayer molecular junctions made up of two different molecules $(DAE/BTB)_{9nm}$. ON/OFF ratios greater than 10 000 have been obtained reproducibly. The ratios were therefore further improved. This bilayer structure provides a novel way to fabricate switching systems and achieve high ON/OFF ratios rarely seen in photochromic based devices.

Keywords : modified surfaces, photoactive surfaces, photochromic molecules, photo-switching, molecular junctions, STM, C-AFM.

Remerciements

Je dédie ce travail de thèse à mon cher père et à l'âme de ma mère.

Je remercie sincèrement Jean Christophe Lacroix d'une part de m'avoir accepté dans son équipe, et de me donner les outils nécessaires à la réalisation de mes recherches. Et d'autre part, de m'avoir soutenue et aidée tout au long de mon travail, aussi pour les échanges professionnels enrichissant qui m'ont permis de développer des connaissances et compétences lors de cette thèse.

Je remercie également Xiaonan Sun et Frédéric Lafolet d'avoir apporté leurs contributions à ma thèse et pour leurs aides apportés dans leurs spécialités scientifiques: Xiaonan de m'avoir accompagné et aidé lors de certain travaux au laboratoire ainsi qu'en dehors du laboratoire. Frédéric d'avoir trouvé une collaboration qui a enrichi cette thèse et d'avoir attentivement relu cette thèse.

Je remercie chaleureusement le directeur du laboratoire François Maurel de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche. Aussi de son écoute et de son aide aux moments où c'était nécessaire.

Merci aux membres du jury qui ont accepté d'examiner et de critiquer mes travaux de thèse, les rapporteurs Anna Proust et Lionel Patronne pour leur lecture détaillée et leurs commentaires sur ce manuscrit, et les examinateurs Dominique Vuillaume, Paolo Samori et Elizabeth Boer Duchemin pour accepter de juger ce travail.

Je remercie les membres de l'équipe Nanoélectrochimie : Denis Frath (ancien post doctorant), Roméo Bonnet, Sarra Derouich, Sébastien Bellynck, et Pascal Martin pour leur aide.

Je tiens à remercier aussi, les membres du laboratoire ITODYS dans leur ensemble, en particulier Philippe Decorse pour les analyses XPS.

Un grand merci pour Saioa Cobo du laboratoire de Chimie Inorganique Redox du Département de Chimie Moléculaire (DCM-CIRE) à Grenoble avec qui nous avons eu des collaborations.

Sans oublier les institutions qui nous ont soutenues pour la réalisation de ce projet. Je remercie en particulier la directrice de l'ED388 Alexa Courty pour son aide, aussi l'Université Denis Diderot et l'UFR de Chimie dont je remercie les membres car ils m'ont permis de réaliser les activités d'enseignement dans les meilleures conditions.

Dans le quotidien au laboratoire mais aussi en dehors, je remercie mes collègues de doctorat de l'équipe NEC : Mingyang, Xienlei, Mathieu, Lihao, Yara et Pierre. Je remercie spécialement Hedi, Asma, Meriam, Sylvain et Mario qui m'ont toujours aidé et supporté.

Finalement, un grand merci à tous les membres de ma famille de m'avoir soutenu et encouragé.

Liste des principales abréviations

ACN : acétonitrile
AFM : microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*)
AZO : azobenzène
BTBA : bisthienylaminobenzene
BTB : bisthienylbenzene
bpy : bipyridine
bpy-EC-bpy: bipyridine-espaceur central-bipyridine
C-AFM : microscope à force atomique à pointe conductrice (*Conductive-Atomic Force Microscopy*)
DAE : diaryléthène
DAE_{FF} : diaryléthène forme fermée
DAE_{FO} : diaryléthène forme ouverte
DMF : N,N-diméthylformamide
DmFc : decamethylferrocenium
DTE : dithiényléthène
EC : espaceur central
EDOT : éthylène dioxy thiophène
EPS : état photostationnaire
Fc : ferrocène
FF : forme fermée
FO : forme ouverte
GC : carbone vitreux (*Glassy Carbon*)
HOMO : orbitale occupée de plus haute énergie
HOPG : graphite pyrolytique hautement orienté (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*)
ITO : oxyde d'indium et d'étain
KCL : chlorure de potassium
LbL : couche par couche (*Layer-by-Layer*)
LUMO : orbitale inoccupée de plus basse énergie
SAM : monocouche auto-assemblée (*Self-Assembled Monolayer*)
STM : microscopie à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscope*)
tpy : terpyridine
UHV : ultravide (*Ultra-High Vacuum*)
UV : ultraviolet
VC : voltamétrie cyclique
VIO : viologène
Vis. : visible
XPS : Spectroscopie de Photoélectrons X
Δ : chauffage ; 2D : 2 dimensions ; 3D : 3 dimensions

Sommaire

RÉSUMÉ I
ABSTRACT I

REMERCIEMENTS II

LISTE DES PRINCIPALES ABRÉVIATIONS III

SOMMAIRE IV

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I. PHOTOCHROMISME À L'ÉTAT SOLIDE : DE L'AUTO-ORGANISATION ET DE LA COMMUTATION SUR SURFACES VERS DES DISPOSITIFS MULTIFONCTIONNELS 2

INTRODUCTION GÉNÉRALE ET OBJECTIFS DU CHAPITRE I 3
PARTIE 1. PHOTOCHROMISME ET COMMUTATION 3
1. Définition 3
2. Différentes familles photochromes 4
2.1. Isomérisation TRANS-CIS 5
2.2. Isomérisation par fermeture ou ouverture de cycle 6
PARTIE 2. AUTO-ASSEMBLAGE ET COMMUTATION DE MOLÉCULES SUR SURFACES 9
1. Auto-assemblage moléculaire 9
1.1. Définition 9
1.2. Chimie supramoléculaire et interactions moléculaires 10
1.3. Les interactions hydrogène 10
2. Le STM pour l'étude des réseaux supramoléculaires bidimensionnels 11
3. Auto-assemblage supramoléculaire et commutation de molécules photochromes sur surfaces 13
3.1. Auto-assemblage et commutation de molécules photochromes dans les conditions de l'UHV 13
3.2. Auto-assemblage et photo-commutation de molécules photochromes à l'interface liquide/solide 16
3.2.1. Cas de l'isomérisation TRANS-CIS 16
3.2.2. Cas de l'isomérisation électro-cyclique 21
PARTIE 3. GREFFAGE DES MOLÉCULES SUR SURFACES ET ÉTUDES DE LA PHOTO-COMMUTATION DANS DES JONCTIONS MOLÉCULAIRES INCORPORANT DES ENTITÉS PHOTOCHROMES 23
1. Méthodes de greffage 23
1.1. Élaboration des monocouches auto-assemblées (SAM) 24
1.2. Dépôt par la méthode couche par couche (*Layer-by-Layer*, LbL) 25
1.3. Greffage de sels d'aryle diazonium 25
2. Réalisation des jonctions moléculaires 27
3. Mécanismes de transport : *tunneling vs. hopping* 29
4. Jonctions moléculaires incorporant des photochromes 32

4.1. Photo-commutateurs moléculaires formés par des molécules uniques 32
4.2. Photo-commutateurs moléculaires formés par des monocouches auto-assemblées et étudiés par CAFM 35
4.3. Photo-commutateurs moléculaires incorporant plusieurs entités photochromes sur la même chaine 38
CONCLUSION DU CHAPITRE I 41

CHAPITRE II. AUTO-ASSEMBLAGE ET COMMUTATION DE MOLÉCULES PHOTOCHROMES À L'INTERFACE LIQUIDE/SOLIDE : « CONFIGURATION HORIZONTALE » 44

INTRODUCTION GÉNÉRALE ET OBJECTIFS DU CHAPITRE II 45
PARTIE 1. ÉTUDE DE LA COMMUTATION DU SYSTÈME BPY-AZO-BPY 52
1. Commutation en solution 52
2. Organisation sur surface dans deux milieux différents 54
2.1. Organisation des bpy-AZO_{TRANS}-bpy dans un milieu neutre 54
2.2. Organisation des bpy-AZO_{TRANS}-bpy dans un milieu acide 54
3. Photo-commutation sur surface dans deux milieux différents 58
3.1. Organisation des bpy-AZO-bpy après irradiation UV dans un milieu neutre 58
3.2. Organisation des bpy-AZO-bpy après irradiation UV dans un milieu acide 60
4. Sur la surface ou en solution surnageante 63
5. Bilan de la partie 1 du chapitre II 65
PARTIE 2. ÉTUDE DE LA COMMUTATION DU SYSTÈME BPY-DAE-BPY 67
1. Photo-commutation en solution 67
2. Organisation et photo-commutation sur surface dans un milieu acide 68
3. Bilan de la partie 2 du chapitre II 76
CONCLUSION DU CHAPITRE II 77

CHAPITRE III. JONCTIONS MOLÉCULAIRES MONO-CONSTITUANTS INCORPORANT DES ENTITÉS PHOTOCHROMES : « CONFIGURATION VERTICALE » 781

INTRODUCTION GÉNÉRALE ET OBJECTIFS DU CHAPITRE III 82
PARTIE 1. OLIGOMÈRES INCLUANT DES ENTITÉS DAE 86
1. Oligomères d'épaisseurs variées à base de DAE formés sur surface par réduction des sels de diazonium 86
1.1. Greffage et caractérisation 86
1.1.1. Caractérisation en solution 86
1.1.2. Greffage sur surfaces via la réduction de sels de diazonium 89
1.1.3. Caractérisation à l'état solide 90
1.1.3.1. Caractérisation électrochimique 90
1.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) 95
1.1.3.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) 98
2. Études des propriétés de transport par C-AFM des jonctions moléculaires incorporant des oligomères de DAE avec des épaisseurs variées 103
2.1. Mise en place et calibration du dispositif C-AFM 103

2.2. Étude des propriétés de transport des oligomères à base de DAE_{3nm} 106
2.3. Étude des propriétés de transport des oligomères à base de DAE_{9nm} 108
3. Bilan de la partie 1 du chapitre III 110
PARTIE 2. POLYMÈRES DE COORDINATION INCLUANT DES ENTITÉS DAE **111**
1. Films d'épaisseurs variées à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_n$ formés sur surface par la méthode LbL 111
1.1. Greffage et caractérisation 111
1.1.1. Greffage sur surfaces via la méthode LbL 111
1.1.2. Caractérisation à l'état solide 112
1.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible 112
1.1.2.2. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) 113
2. Étude des propriétés de transport des films à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_n$ 115
2.1. Étude des propriétés de transport des films à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_4$ (n=4) 118
2.2. Études des propriétés de transport des films à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_2$ et (Fe tpy-DAE-tpy)$_6$ (n=2,6) 119
3. Bilan de la partie 2 du chapitre III 121
CONCLUSIONS DU CHAPITRE III **123**

CHAPITRE IV. JONCTIONS MOLÉCULAIRES BICOUCHES INCORPORANT DES ENTITÉS PHOTOCHROMES : « CONFIGURATION VERTICALE » **127**

INTRODUCTION ET OBJECTIFS DU CHAPITRE IV **128**
1. Oligomères d'épaisseurs variées à base de DAE/BTB formés sur surface par réduction des sels de diazonium 132
1.1. Greffage et caractérisations 132
1.1.1. Caractérisation des DAE en solution (Rappel) et comparaison avec le BTAB 132
1.1.2. Greffage des oligomères BTB et des oligomères DAE/BTB et comparaison avec le greffage des oligomères DAE sur surface 133
1.1.3. Caractérisation à l'état solide 135
1.1.3.1. Caractérisation électrochimique 135
1.1.3.2. Caractérisation des surfaces d'or modifiées par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) 140
1.1.3.3. Mesures des épaisseurs par microscopie à force atomique (AFM) 145
2. Études des propriétés de transport des bicouches à base de DAE/BTB avec des épaisseurs variées 150
2.1. Jonctions moléculaires formées par des oligomères de BTB 150
2.2. Jonction moléculaires bicouches formées par $DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$ 151
2.3. Jonction moléculaires bicouches formées par DAE_{4nm}/BTB_{5nm} 152
CONCLUSION DU CHAPITRE IV **156**

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES **160**

CONCLUSION GÉNÉRALE **160**
PERSPECTIVES **162**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 161

LES ANNEXES 174

ANNEXES A (INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES) 174
ANNEXES B (ANNEXES DU CHAPITRE III) 175
ANNEXES C (ANNEXES DU CHAPITRE IV) 181
ANNEXES D (ÉTUDES SUPPLÉMENTAIRES) 183
RÉFÉRENCES DES ANNEXES 187
ANNEXES E (ARTICLES PUBLIÉS) 188

Introduction générale

Un champ de recherche actuellement très actif concerne l'usage des commutateurs moléculaires afin de contrôler les propriétés d'un matériau. Une famille considérable de commutateurs moléculaires est celle des photochromes, *i.e* des molécules qui, en réagissant à une irradiation lumineuse, peuvent commuter entre deux états distincts. Utiliser la lumière comme source d'excitation a l'avantage d'induire une commutation rapide de manière non invasive. Ces molécules ont été proposées pour divers domaines. Elles sont notamment des composés particulièrement choisis pour le développement d'assemblages supramoléculaires photo-actifs complexes. Elles ont été également proposées comme blocs de construction pour les commutateurs photo-résistifs en électronique moléculaire. Ces deux axes ont la recherche de miniaturisation et la mise en place de composants plus performants comme objectifs communs. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse et qui est principalement axée sur les avancées pouvant être obtenues en utilisant des photochromes d'une part dans la réalisation et la visualisation d'objets structurés à l'échelle du nanomètre et, d'autre part, en électronique moléculaire.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le chapitre I sera consacré à une revue bibliographique sur le contexte scientifique dans lequel se déroulent les travaux de cette thèse.

Le chapitre II portera sur l'auto-assemblage de deux systèmes photochromes déposés par dépôt de goutte à l'interface liquide/solide. Les conditions entraînant cette structuration des photochromes seront ainsi détaillées. Le STM sera utilisé afin d'étudier l'organisation ainsi que l'impact d'un stimulus externe sur l'organisation pour chaque système.

Le chapitre III présente une étude des propriétés de transport à l'échelle nanométrique dans des jonctions moléculaires incorporant des unités photochromes. Les chaînes moléculaires que nous étudions ont diverses longueurs et sont déposées sur une électrode de base. Le transport électronique dans un tel système sera mesuré le long de la chaîne moléculaire en utilisant une pointe conductrice d'un microscope à force atomique comme électrode supérieure.

Le chapitre IV présentera également une étude des propriétés de transport des jonctions moléculaires bicouches dont la deuxième couche incorpore des unités photochromes. Enfin, nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives. Des annexes sont également fournies pour plus d'explications supplémentaires.

Chapitre I. Photochromisme à l'état solide : de l'auto-organisation et de la commutation sur surfaces vers des dispositifs multifonctionnels

Introduction générale et objectifs du chapitre I

Ce chapitre a pour but de présenter le cadre dans lequel s'inscrivent les travaux de cette thèse en utilisant plusieurs revues récentes. Certaines d'entre elles, utiles pour ce travail de thèse, seront développées dans les trois parties de ce chapitre.

Dans la partie 1, nous allons introduire le phénomène de photochromisme et présenter les principales familles de photochromes en se concentrant sur les caractéristiques des azobenzènes et diaryléthènes qui seront utilisés au cours de cette thèse.

Dans la partie 2, les principes d'auto-assemblage moléculaire sur surfaces par chimie supramoléculaire seront présentés, ainsi que l'utilisation du STM (microscope à effet tunnel) pour la visualisation de réseaux supramoléculaires formés sur les surfaces. Ceci sera suivi par des cas particuliers d'auto-assemblages moléculaires des photochromes dans les conditions de l'ultravide. Ensuite, nous fournirons un aperçu des couches moléculaires photochromes adsorbées à l'interface liquide/solide (l/s) et contrôlées photochimiquement, en se concentrant sur l'isomérisation CIS-TRANS de dérivés azobenzène et l'isomérisation électro-cyclique (entre forme fermée et forme ouverte) de dérivés diaryléthène.

Dans la partie 3, nous allons d'abord décrire brièvement les principales techniques utilisées pour fabriquer des jonctions moléculaires. Ensuite, un résumé des études exploitant la photo-commutation de la conductance dans les jonctions moléculaires à base de photochromes sera présenté.

Enfin, une conclusion générale résumant ces trois parties du chapitre I et introduisant les chapitres résultats suivant (II, III et IV) sera donnée.

Partie 1. Photochromisme et commutation

1. Définition

Par définition, le photochromisme est une transition réversible, photo-induite dans au moins un sens, entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents. Le passage de A vers B s'effectue par irradiation lumineuse à une longueur d'onde λ_A correspondant à une zone d'absorption du photochrome à l'état A, et celui du retour (de B vers A) par irradiation lumineuse à une longueur d'onde λ_B dans la zone d'absorption du photochrome à l'état B, ou par réaction thermique (Δ) (schéma I.1)[1,2].

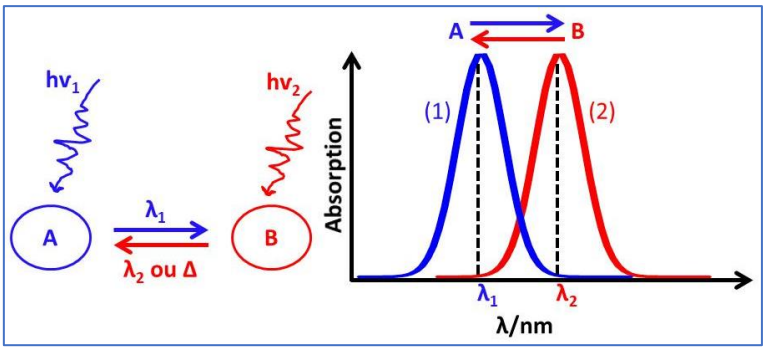


Schéma I.1. Schéma représentant le principe du photochromisme du système photochrome A/B, (1) et (2) sont les spectres d'absorption des deux espèces A et B respectivement.

Le rendement quantique $\phi_{A\rightarrow B}$, permettant le passage de l'état (ou la forme) A vers l'état ou (la forme) B, quantifie l'efficacité de la réaction photo-induite en question. Il représente la probabilité qu'un photon absorbé par A conduise à la formation de B. De même, le rendement quantique $\phi_{B\rightarrow A}$ caractérise la réaction inverse de l'état B vers l'état A. Une fois que l'équilibre final est atteint entre les deux formes, l'état est appelé l'état photo-stationnaire (EPS) et il est caractérisé par le taux de conversion de l'isomère A en isomère B.

2. Différentes familles photochromes

Les photochromes peuvent être classés selon le type de réaction qui intervient lors du passage de l'état A à l'état B et c'est cette classification qui oriente les applications. Comme principales familles nous pouvons citer : celles où l'isomérisation se fait par transfert de proton intramoléculaire (par exemple, les salycilidène-anilines (anils)[3]…), celles où l'isomérisation se produit par rupture de liaison homolytique (les hexaarylbiimidazoles (HABI)[4]…), celles de l'isomérisation CIS-TRANS (E-Z) (les stilbènes[5] et les azobenzènes[6]…) et celle où l'isomérisation se fait par fermeture ou ouverture de cycle (les diaryléthènes[7] et les fulgides[8]…). La figure I.1 présente des structures de quelques photochromes ainsi que les changements qu'ils peuvent subir après excitation.

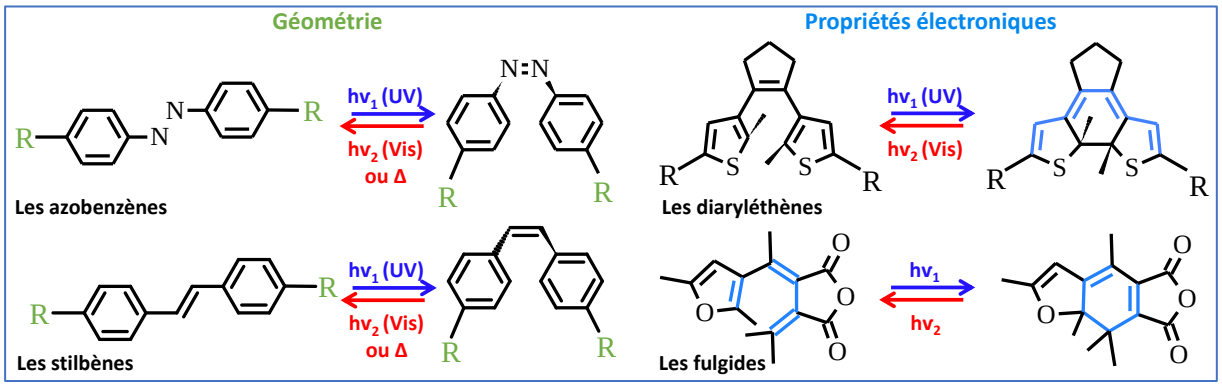


Figure I.1. Exemples typiques des molécules photochromes.

Cependant, seuls ceux qui s'isomérisent par la photo-isomérisation CIS-TRANS (E-Z) et par la photo-cyclisation (fermeture ou ouverture de cycle) seront reportés dans les sous-sections suivantes, en particulier les dérivés d'azobenzène et de diaryléthène, utilisés pour les travaux de cette thèse.

2.1. Isomérisation TRANS-CIS

Les azobenzènes, les stilbènes et leurs dérivés présentent une isomérisation de la double liaison N=N ou C=C. Ils peuvent exister dans deux états stables qui sont l'isomère géométrique E (TRANS) ou Z (CIS). Ces isomères inter-convertissent par une rotation de 180° autour de la double liaison. Il existe une évolution de couleur peu marquée entre les deux formes due au peu de différence de conjugaison entre les deux isomères, ce qui traduit par une faible différence entre les spectres d'absorption de leurs deux isomères. Ceci peut impliquer une difficulté pour irradier de façon sélective. Cependant, ces composés sont fortement employés du fait de leur simple mise en application surtout lorsqu'on cherche à moduler des propriétés non relatives à la couleur[6,9,10].

Les azobenzènes :

Ils font partie de la première classe de commutateurs moléculaires signalés qui subissent une isomérisation réversible CIS-TRANS induite par la lumière (figure I.2). Quant à la structure, ces molécules présentent deux cycles phényles liés par une double liaison N=N.

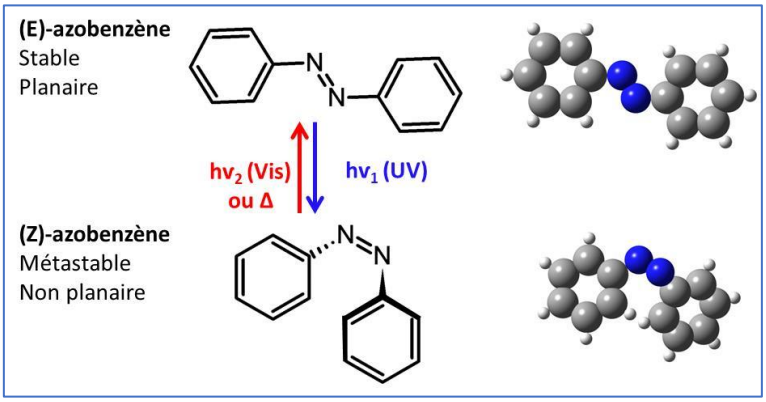


Figure I.2. Les isomères E et Z de l'azobenzène.

Le terme azobenzène (ou AZO) est souvent utilisé pour désigner une large classe de molécules qui partagent la structure centrale de l'azobenzène avec différents groupes fonctionnels. Le grand intérêt de ces composés, provient de leurs propriétés structurelles ainsi que de leurs propriétés optiques. L'isomérisation TRANS en CIS (TRANS-CIS ou bien E-Z) est induite par irradiation avec de la lumière UV (vers 350nm). La réaction inverse CIS en TRANS (CIS-TRANS ou bien Z-E) peut être accomplie par la lumière visible (vers 450nm)

ou par chauffage. Cette conversion entre les deux formes est géométrique, et est accompagnée d'un changement important de dimension de la molécule. La distance entre les groupes périphériques est modulée jusqu'à 0.7nm. Un inconvénient majeur des AZO est la réversion thermique Z-E qui se produit rapidement, c'est-à-dire que les isomères Z sont thermiquement instables. Cependant, les isomères TRANS et CIS de l'azobenzène ont une disposition spatiale différente des fragments aromatiques et présentent par conséquent des propriétés physiques et chimiques significativement différentes et ils sont parmi les photochromes les plus largement utilisés[1,6,11,12].

2.2. Isomérisation par fermeture ou ouverture de cycle

Cette classe d'isomérisation est représentée *via* deux différents types de molécules :

- Molécules de type T telles que les spiropyranes et spirooxazines, dans ce cas, l'isomérisation Z-E de la molécule peut être activée thermiquement aussi. Le retour vers la forme A se fait spontanément mais pas forcément rapidement, et la température accélère ce retour.
- Molécules de type P telles que les fulgides et les diaryléthènes, dans ce cas, l'isomérisation de la molécule ne peut être activée que par le biais d'une irradiation lumineuse. La commutation entre les deux états se fait rapidement de l'ordre de la picoseconde[7], cela en fait de très bonnes molécules photo-commutables pour stocker les données par exemple.

Ces molécules sont un genre varié d'unités photochromes, qui engendrent souvent une réaction électro-cyclique entre des isomères à cycle ouvert et à cycle fermé. Dans ce type d'isomérisation, l'irradiation sélective de chaque isomère est souvent réalisable du fait de plus grandes différences dans les deux spectres d'absorption des deux isomères, induite par le changement de conjugaison au sein de la molécule, par rapport aux photochromes qui possèdent une isomérisation CIS-TRANS.

Les diaryléthènes :

Ils ont été introduits pour la première fois par Irie et Mohri en 1988[13] et ils sont depuis en évolution constante comme le montre la multitude des dérivés synthétisés depuis[7,12,14,15]. Quant à la structure, les diaryléthènes peuvent être considérés comme dérivés du Z-stilbène, ils sont constitués d'une double liaison C=C se substituant par deux groupements phényle en CIS (figure I.3). Des changements ont été ajoutés par la suite.

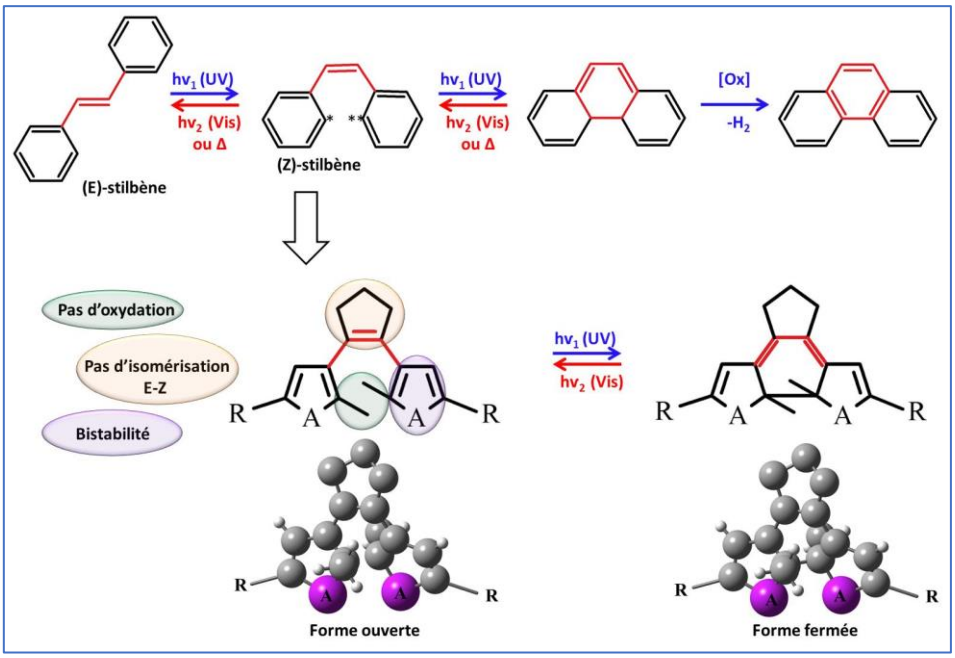


Figure I.3. Ingénierie moléculaire et isomérisation des diaryléthènes.

Dans le but d'annuler la réaction d'oxydation (d'élimination des atomes d'hydrogène) qui amène à la réaromatisation irréversible du système, les carbones actifs (correspondant aux carbones * et ** sur la figure I.3) ont été substitués. Ensuite, les positions ortho sont protégées en ajoutant un cycle qui va bloquer l'alcène en configuration (Z) ce qui va empêcher l'isomérisation Z-E de la double liaison et donc favoriser la photo-cyclisation. Les cycles les plus couramment utilisés possèdent cinq atomes, tels que : l'anhydride maléique, le cyclopentène ou encore le perfluorocyclopentène (figure I.4).

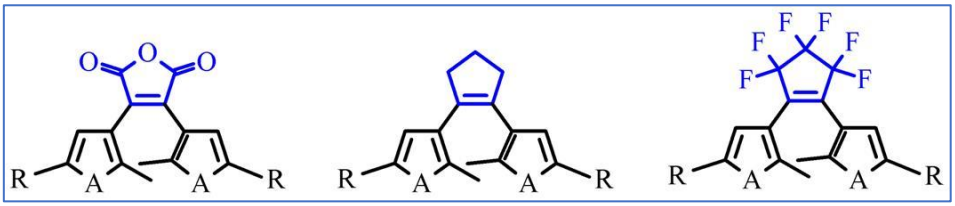


Figure I.4. Formules générales de différents diaryléthène avec les cycles les plus couramment utilisés pour empêcher l'isomérisation Z-E de la double liaison.

Ces adaptations ne suffisent pas à préserver la bistabilité thermique, pour arriver à cela des hétérocycles qui sont moins aromatiques que le benzène (comme des thiophènes, des thiazoles...) vont se substituer aux cycles phényles (I.3 et I.5). Ceci va entraîner une diminution de la variation d'énergie entre les deux formes, (ouverte et fermée), la barrière d'activation de la réaction de la forme fermée vers la forme ouverte est ainsi augmentée ce qui va assurer la stabilité de la forme fermée (figure I.5)[11,12,16,17].

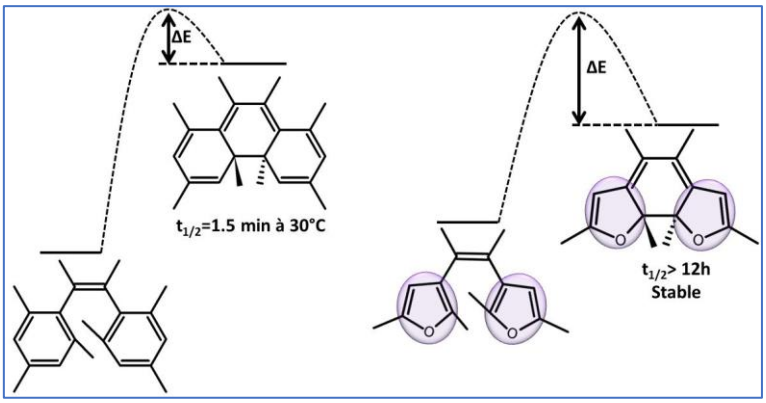


Figure I.5. Diagramme d'énergie montrant l'influence des cycles aromatiques sur la barrière d'énergie entre les deux états. Adaptée de la référence[16].

Le terme diaryléthène (ou DAE) est donc souvent utilisé pour désigner une large classe de molécules qui partagent la structure centrale comportant deux cycles aromatiques reliés par un pont éthène en configuration CIS avec différents groupes fonctionnels. Après les améliorations qui ont été décrites précédemment et quand les deux cycles aromatiques sont des thiophènes (A=S en figure I.3), des telles molécules sont appelées dithiényléthène (ou DTE) et elles présentent l'exemple le plus couramment utilisé parmi les photochromes qui possèdent une isomérisation par fermeture ou ouverture de cycle. Sous irradiation dans l'ultraviolet, le motif hexatriène de la forme ouverte ou « FO » se transforme en un motif de type 1,3-cyclohexadiène pour donner la forme fermée ou « FF » par une réaction de cyclisation. En effet, la lumière UV apporte l'énergie nécessaire à la fermeture du cycle tout en respectant les règles de Woodward-Hoffmann c'est-à-dire à partir d'un mécanisme conrotatoire. Ce cas est possible seulement quand les deux cycles sont en conformation antiparallèle. Certains dérivés DTE en forme ouverte non encombrés coexistent dans une autre conformation. Cette conformation est dite parallèle et elle est photo-chimiquement non active (figure I.6). La réaction inverse ou la cyclo-réversion s'effectue par irradiation dans le domaine du visible. La photo-isomérisation entraînant une fermeture de cycle est une réaction d'électro-cyclisation.

La pertinence de cette famille en comparaison avec les autres photochromes vient d'une part de leur irréversibilité thermique[16] et d'autre part de leur bistabilité et leur forte capacité à résister à la fatigue (faible dégradation après plusieurs cycles d'irradiation). Ces critères sont primordiaux pour des applications en optoélectronique (interrupteur, mémoire…). Les dithiényléthènes présentent également un intérêt car leur photo-isomérisation nécessite très peu de changement de forme. Cela signifie que leur photo-

isomérisation dans une matrice solide peut avoir lieu beaucoup plus rapidement et peut aussi être réalisée sans perturber la structure cristalline.

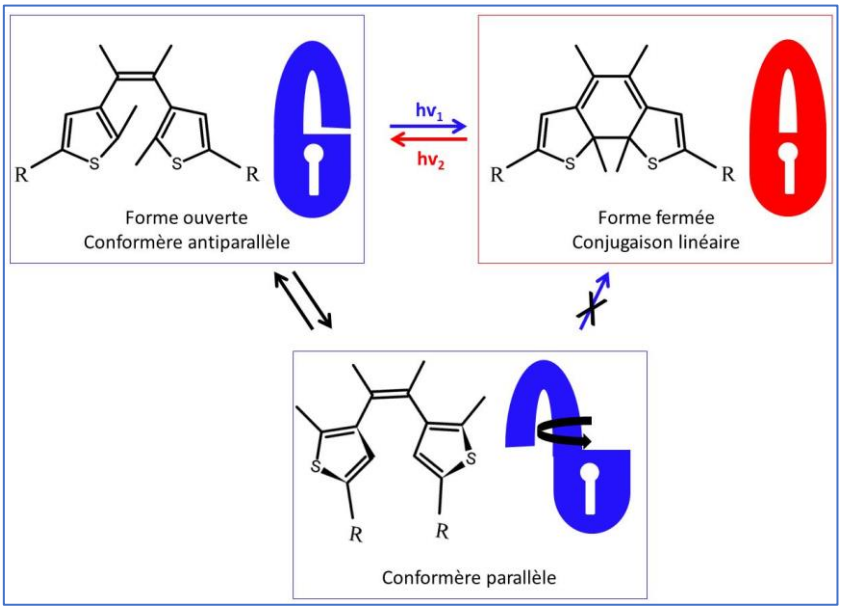


Figure I.6. Les deux conformations possibles de DTE : parallèle et antiparallèle.

Partie 2. Auto-assemblage et commutation de molécules sur surfaces

1. Auto-assemblage moléculaire

1.1. Définition

L'auto-assemblage moléculaire est un mode d'action où les molécules, sans aides extérieures, optent pour une organisation structurée. Les systèmes qui s'auto-assemblent entrainent la réalisation d'objets finement structurés sur de grandes échelles, avec un coût plutôt faible étant donné qu'en s'organisant par eux-mêmes ils requièrent peu de concours externes.

Arriver à la structure souhaitée demande toutefois la maîtrise de deux éléments essentiels :

- Un large contrôle des caractéristiques internes des briques élémentaires, à savoir leur taille, leur forme, ou encore leurs propriétés optiques ou chimiques.
- Une connaissance fine des interactions qui s'exercent entre les briques élémentaires, puisqu'elles sont d'emblée au centre des mécanismes qui contrôlent la mise en place de ces briques les unes en fonction des autres.

1.2. Chimie supramoléculaire et interactions moléculaires

La chimie supramoléculaire constitue la sphère de la chimie qui s'applique à construire des édifices en s'appuyant sur l'auto-assemblage non covalents de molécules. Les associations entre les molécules sont de nature diverses, telles que les interactions électrostatiques de van der Waals, les liaisons hydrogène, celles produites par la chimie de coordination, les systèmes π-conjugués ou encore les interactions hydrophiles/lipophiles[18].

La sélection de briques moléculaires élémentaires qui s'associent par le biais de liaisons dirigées peut amener à la mise en œuvre des constructions complexes de composition contrôlée (schéma I.2).

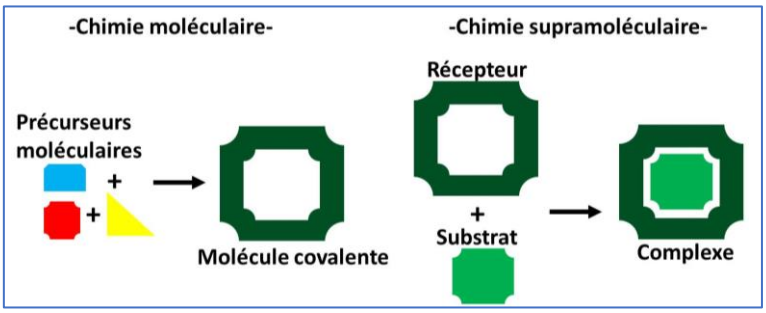


Schéma I.2. Principe d'élaboration d'auto-assemblages, à partir de la chimie supramoléculaire, dans le cas d'un complexe de deux molécules. Adaptée de la référence[19].

Les termes récepteur et substrat, indiquent deux groupes capables de se reconnaître sur la base d'un mode complémentaire, comme le soulève le schéma I.2. C'est la forme des objets et la façon dont ils interagissent mutuellement qui produisent cette complémentarité[19].

En ce qui concerne les interactions, le tableau I.2 fait le résumé des différents interactions typiques mais ce seront uniquement les interactions hydrogène utilisées à la réalisation de cette thèse qui seront présentées plus en détail.

Tableau I.2. Comparaison entre les différents types d'interactions supramoléculaires typiques. Tiré de[20].

	Gamme d'énergie (eV)	**Longueur**	**Caractéristique**
Les forces de van der Waals	≃ 0.02-0.1	< 1nm	Non sélective
Les interactions hydrogène	≃ 0.05-0.7	1.5- 3.5Å	Sélective, directionnelle
Les interactions métal-ligand	≃ 0.5-2	1.5 -2.5Å	Sélective, directionnelle
Les interactions covalentes	≃ 1.5-5.2	0.74 -2.28Å	Directionnelle

1.3. Les interactions hydrogène

En ce qui concerne la liaison hydrogène, elle se réalise à l'issue d'interactions dipolaires qui adviennent à la suite de la différence d'électronégativité entre deux atomes

proches. C'est l'association d'un atome d'hydrogène chargé positivement avec un atome chargé négativement qui va permettre la liaison hydrogène.

Les liaisons hydrogène sont à la fois sélectives et directionnelles, à l'inverse des interactions de van der Waals (tableau I.2). La sélectivité montre que la liaison est mise en place entre des atomes ayant une nature chimique spécifique. Ainsi, le squelette moléculaire peut être modulé dans le but d'établir des liaisons hydrogène à une position précise du noyau moléculaire, ce qui permet de créer des architectures organisées de façon prévisible. La deuxième propriété est leur directivité ce qui implique une direction claire dans l'espace.

Ajouté à cela, en comparant la palette d'énergie de la liaison hydrogène avec d'autres types d'interactions, il est perceptible que les liaisons hydrogène sont plus faibles que les liaisons covalentes et les liaisons métal-ligand, elles sont toutefois plus fortes que les interactions de van der Waals (tableau I.2). En d'autres termes cela veut dire que suite à l'ajustement des paramètres externes (tel que des excitations extérieures), il est plus simple d'ajuster les architectures moléculaires stabilisées par des liaisons hydrogène, par rapport aux architectures moléculaires stabilisées par des liaisons covalentes ou des liaisons métal-ligand.

Lors de travaux du chapitre II de cette thèse nous avons opté pour des molécules pouvant constituer des liaisons hydrogène, dans le but d'obtenir des architectures supramoléculaires, auto-assemblées, prévisibles et qui peuvent se contrôler facilement par le biais des stimuli extérieurs.

2. Le STM pour l'étude des réseaux supramoléculaires bidimensionnels

Dans le but de saisir de façon plus précise les forces qui s'exercent entre ces molécules, leurs réponses aux stimuli externes, il est fondamental de se servir d'une technique ayant la capacité d'observer des objets de taille nanométrique. En 1981, Gerd Binning et Heinrich Rohrer mettent en place le microscope à effet tunnel (STM, S*canning Tunneling Microscope*) qui rend perceptible la surface des métaux avec une résolution atomique, ceci a ouvert les portes à ce genre d'études. Cette technique peut être utilisée sous ultravide (UHV, *Ultra-High Vacuum*), à l'air ou à l'interface l/s.

Le travail dans une chambre UHV offre plusieurs points positifs par rapport aux expériences faites à l'air. Le fait que l'environnement soit davantage propre évite que le substrat s'oxyde ou soit contaminé. Il est aussi possible de vérifier de manière fine la température du substrat et les quantités de matières lui étant associées. Toutefois, les variables de temps sont davantage existantes plus que pour les expériences à l'air, par exemple mettre

une pointe ou encore élaborer un échantillon pour un dépôt sont des actions qui peuvent s'étendre sur plusieurs journées.

L'inconvénient majeur du travail à l'air, vient du fait qu'à l'air il est difficile de maintenir la stabilité des réseaux, et toute excitation externe au système étudié permettra une distorsion facile.

Concernant les mesures STM à l'interface l/s (schéma I.3), pratiquement l'ensemble du STM est en lien direct avec l'air, sauf l'extrémité de la pointe et de l'échantillon imbibés de solvant. Dans ce cas-là, modifier la pointe ou l'échantillon est une question de minutes. Le solvant fonctionne tel un isolant entre la surface de l'échantillon et l'air, celle-ci est ainsi à l'abri des altérations atmosphériques (telles que O_2, CO_2, H_2O). La plus forte particularité de cette technique est le fait qu'au sein des associations produites à l'interface l/s, les molécules sont continuellement en échange entre la phase de la solution surnageant et la surface du substrat ce qui va permettre de ne réaliser que des dépôts de monocouches (bicouches dans de rares cas). En effet, l'adsorption de molécules à l'interface est associée à une affinité molécules-substrat. Après le dépôt de la première couche, la surface laisse voir une couche uniforme de molécules. L'ajout de dépôt de couches ici serait la conséquence d'une affinité molécules-molécules. Toutefois le solvant utilisé permet aux molécules d'être solubles et donc non agrégées et dans ce cas les molécules qui doivent structurer les couches additionnelles restent en solution. Ainsi, les mesures STM à l'interface l/s permettent de donner des renseignements sur le mécanisme d'auto-assemblage bidimensionnel (ou bien la cristallisation bidimensionnelle)[21]. Il est cependant envisageable d'avoir des dépôts organiques plus épais après évaporation du solvant.

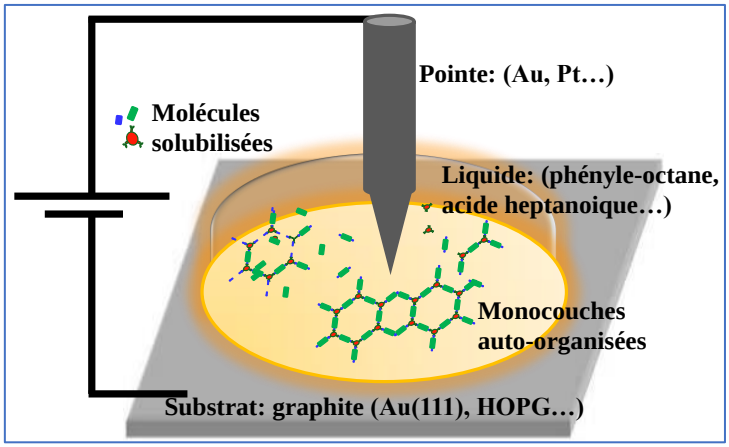


Schéma I.3. Illustration du STM à l'interface liquide/solide.

Les surfaces souvent employées pour les mesures STM sont fréquemment des métaux nobles (Au, Ag…) ou du graphite. Ces substrats ont pour aspect positif d'être plutôt simples à

élaborer et à nettoyer. En particulier, la surface de HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), qui a été prise comme substrat pour les premières études STM de SAM (*Self-Assembled Monolayer*), a deux intérêts, celui de montrer des terrasses très planes sur plusieurs centaines de nm² de surface, et celui de ne pas s'oxyder, cela représente deux conditions essentielles à l'imagerie STM à l'interface l/s.

Dans ce manuscrit, toutes les études des auto-assemblages moléculaires des photochromes ont été faites par STM à l'interface l/s et en utilisant le HOPG comme substrat.

3. Auto-assemblage supramoléculaire et commutation de molécules photochromes sur surfaces

Le travail dans les conditions d'ultravide peut offrir un champ propice aux études fondamentales. Pour cela, la sous-section suivante donne un aperçu de quelques couches moléculaires adsorbées en surface, contrôlées photochimiquement et analysées *via* STM sous UHV.

3.1. Auto-assemblage et commutation de molécules photochromes dans les conditions de l'UHV

La plupart des dérivés analysés se basent sur l'unité azobenzène. Les groupes de Hecht et Grill et de Crommie ont étudié la commutation individuelle et/ou collective d'azobenzène dans un contexte de vide extrêmement fort[22–24]. Les interactions molécule-surface ont été un point central dans ces études. En effet, l'intensité de celles-ci peut avoir un impact important et direct sur l'isomérisation en surface. Crommie et al. ont à ce titre perçu que quand des unités d'AZO (molécules qui ne comportent que la structure AZO, figure I.7 A) sont déposées sur une surface d'Au(111), le processus de la photo-isomérisation n'a pas été visualisé[24] en raison d'interactions fortes avec le substrat. Pour solutionner cela, ils fonctionnalisent les dérivés par un groupement de tert-butyle sur les côtés (deux et quatre pattes pour former le dérivé 4,4'-di-tert-butyl-azobenzene dénommé DTB-azobenzène (I.7B) et le dérivé 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-azobenzene dénommé TTB-azobenzène (I.7C), respectivement). Ceci a été fait afin de réhausser la fraction centrale d'AZO pour limiter ou raccourcir le couplage molécule-surface (I.7D). Après 3 h d'irradiation UV, le TTB-azobenzène s'est révélé sous une forme groupale de trois lobes avec un spot brillant au centre de l'image STM (I.7E et I.7F). En effet, ce spot reflète une hauteur apparente large qui peut être attribuée à la forme CIS qui n'est désormais pas plane. L'attribution de ce spot brillant à l'isomère CIS de la molécule a été confirmée *via* des calculs théoriques (I.7G). Ce changement géométrique photo-induit est

réversible à l'échelle moléculaire (I.7H) et est visible uniquement quand le centre AZO est attaché à quatre pattes moléculaires de tert-butyle (cas de TTB-azobenzène). Une explication est que l'union de quatre groupes tert-butyle au tour de l'unité AZO rehausse suffisamment cette dernière et change donc le couplage électromécanique entre la molécule et le substrat, ce qui influence la longévité des états stimulés[24].

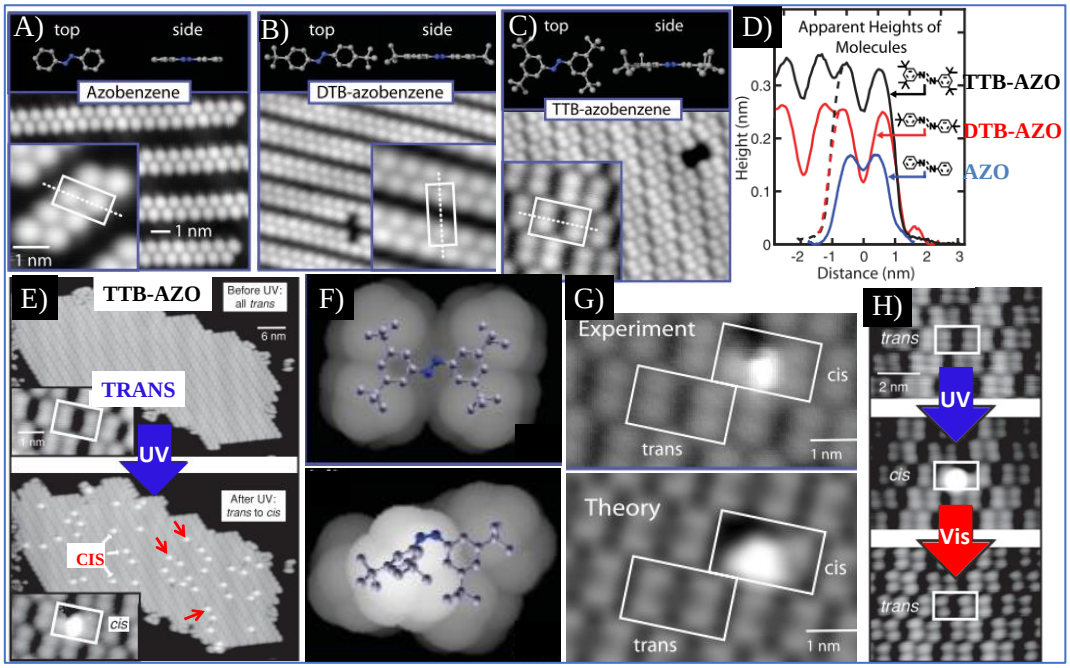


Figure I.7. A), B) et **C)** Structures chimiques et images STM montrant les auto-assemblages sur Au(111) des isomères TRANS : **A)** azobenzène, **B)** DTB-azobenzène, **C)** TTB-azobenzène. **D)** Les lignes de profil à travers les trois dérivés adsorbés sur Au (111) montrent une augmentation de la hauteur apparente pour DTB-azobenzène et TTB-azobenzène. **E)** Images STM à grande échelle de la photo-isomérisation TRANS-CIS sur Au (111) : suite à une exposition de 3 h à 90 mW/cm^2 d'irradiation UV à 375 nm, 45 molécules de TTB-azobenzène sont passées de l'état TRANS à l'état CIS. **F)** Structures calculées TRANS et CIS des molécules TTB-azobenzène. **G)** Images STM théorique et expérimentale de molécules de TTB-azobenzène comprenant un isomère CIS photoisomérisé. **H)** Images STM à haute résolution montrant la réversibilité de l'isomérisation étudiée. Dans toutes les images, les paramètres STM sont : I_t= 0.25 nA, U= -1 V, T= 30 K. Adaptée de[24].

Dans un autre travail, Grill et al.[23] ont remontré que l'isomérisation TRANS-CIS des mêmes molécules de 3,3′,5,5′-tetra-tert-butylazobenzene (dénommé méta-TBA ici) peut-être induite de manière réversible sur Au (111), mais cette fois la commutation a été provoquée suite à une application d'une impulsion de tension sur la pointe STM (figure I.8A). Ce potentiel doit être suffisant pour créer un champ électrique entre la pointe et la surface ce qui va engendrer l'isomérisation (I.8B et I.8C)[23]. Dans la suite de leurs études, les auteurs ont changé le substrat de Au(111) par le Au(100) et puis par le Cu(111)[25]. Initialement, les molécules de méta-TBA s'auto-organisent sous la forme TRANS sur les deux surfaces. Cette forme est donc stable en surface, et s'auto-assemble sans compter la nature chimique et géométrique du substrat utilisé. Cependant, le processus d'isomérisation n'a pas été observé.

Ceci indique que sur certaines surfaces, l'interaction molécules-surface est trop forte et il n'y a pas donc d'isomérisation TRANS-CIS.

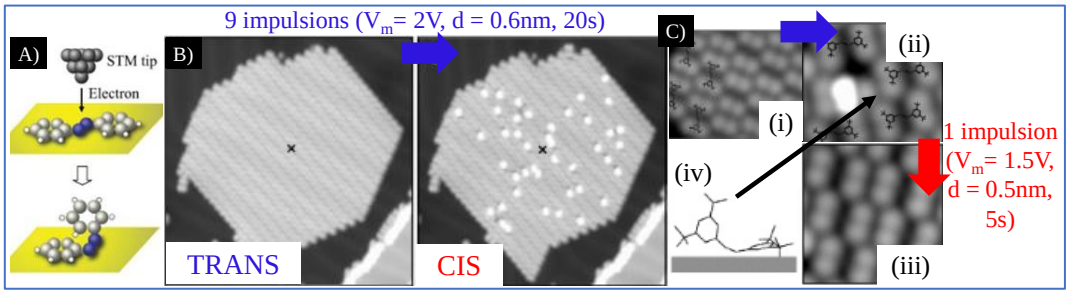


Figure I.8. A) Schéma représentatif de l'expérience : la pointe STM est positionnée au-dessus d'une molécule isolée ou un domaine de molécules, et une impulsion de tension peut être appliquée. **B)** Images STM à grande échelle 37x37 nm^2 obtenues avant et après application de neuf impulsions de tension de V_m= 2 V, hauteur de la pointe= 0.6 nm, pour 20 s à la position indiquée par la croix. L'image à gauche montre une organisation de la forme TRANS de molécule méta-TBA contenant environ 400 molécules et l'image à droite montre que seulement 43 molécules ont été commutées vers la forme CIS. **C)** Images STM à haute résolution des molécules méta-TBA : **(i)** configuration TRANS initiale, la géométrie de l'adsorption moléculaire est indiquée par des modèles structuraux, 7x4 nm^2, **(ii)** une molécule en configuration CIS (spot brillant), tandis que les autres sont en configuration TRANS, 3.5x3.5 nm^2, **(iii)** configuration TRANS, après avoir appliqué une impulsion de tension V_m= 1.5 V, hauteur de la pointe= 0.5 nm, pour 5s, ce qui montre que le phénomène est réversible, 3.5x3.5 nm^2. **(iv)** modèle schématique de la forme CIS de la molécule méta-TBA adsorbée (vue latérale). Dans toutes les images, les paramètres STM sont : I_t= 0.1 nA, U= 1 V, T= 5 K. Adaptée de[23].

Dans un autre exemple, Xu et al. ont étudié la commutation inverse (CIS-TRANS) d'une molécule d'alcène (nommée DNHD) sur Cu (110) par STM sous UHV (figure I.9A). La fabrication d'un motif ponctuel d'isomères CIS est perceptible à l'issue d'un chauffage de surface de l'échantillon (I.9B). Supporté par les calculs théoriques, les auteurs ont relevé que la surface Cu (110) peut simplifier l'isomérisation CIS-TRANS des molécules DNHD adsorbées sur la surface[26] (I.9C).

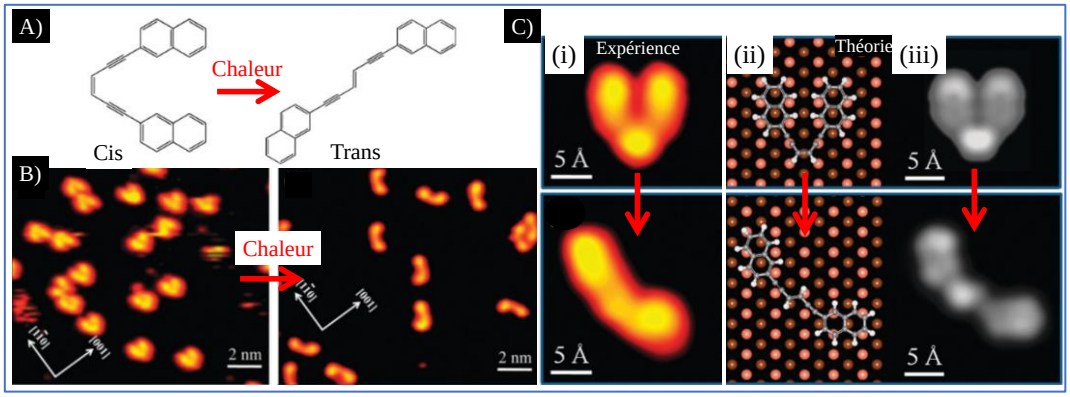


Figure I.9. A) Schéma montrant la structure et l'isomérisation CIS-TRANS de l'alcène DNHD. **B)** Images STM à grande échelle obtenues avant et après un chauffage de 45 K. **C) (i)** Images STM à haute résolution, **(ii)** les modèles structurels optimisés par calcul, **(iii)** images STM simulées basées sur la théorie de la forme CIS en haut et la forme TRANS en bas de l'image. I_t= 0.65 nA, U= -2.5 V, T= 100-150 K, P= 1.10^{-10} mbar. Adaptée de[26].

Au sein des diverses plateformes de mesure de STM, l'interface l/s est pertinente, d'un côté, cette méthode implique l'analyse de systèmes exactement bidimensionnels en

association directe avec le substrat. Et d'un autre côté, les mesures bénéficient d'une mise en œuvre plus aisée que ceux à l'UHV. Cette procédure possède également l'avantage de garantir la stabilité des systèmes étudiés face aux conditions ambiantes ce qui peut permettre une utilisation postérieure de ces systèmes à l'air dans les applications destinées.

Les sous-sections suivantes donnent un aperçu de quelques dérivés photochromes adsorbés en surface, contrôlés photo-chimiquement et analysés *via* STM à l'interface l/s.

3.2. Auto-assemblage et photo-commutation de molécules photochromes à l'interface liquide/solide

3.2.1. Cas de l'isomérisation TRANS-CIS

Lors de l'irradiation d'une solution contenant l'isomère AZO_{TRANS} avec une lumière UV, un état photo-stationnaire contenant à la fois les isomères CIS et TRANS est obtenu, car et à cause du manque de sélectivité dans l'irradiation, il n'est pas possible d'obtenir une solution contenant purement les isomères CIS. Les caractéristiques fondamentales à exploiter dans le but de réaliser une photo-isomérisation d'AZO à l'interface l/s semblent complexes à déterminer. Puisque dans plusieurs cas il n'y avait pas de variation de conformation perceptible sous la lumière dans ces conditions[27]. Cela peut avoir plusieurs raisons, par exemple, P. Rabe et al. ont étudié la photo-isomérisation d'un groupement AZO lié de façon rigide à un dérivé hexa-péri-hexabenzocoronène (azo-HBC) : ils font l'hypothèse que les molécules CIS manquent de stabilité pour s'échanger avec les molécules TRANS qui forment le réseau observé avant irradiation et qui sont peut-être favorisées thermodynamiquement du fait de leurs conformation parfaitement plate (figure I.10).

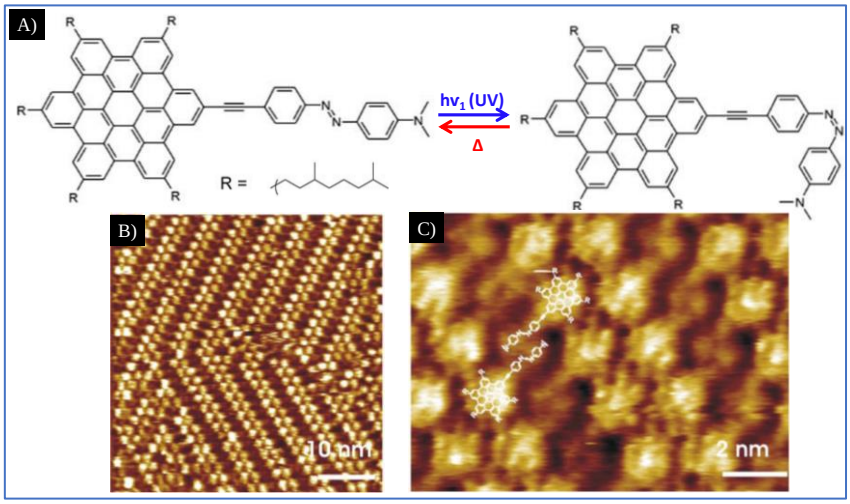


Figure I.10. A) Structure chimique et isomérisation CIS-TRANS réversible du groupement azobenzène lié de façon rigide à un dérivé hexa-péri-hexabenzocoronène (HBC). **B)** et **C)** Images STM d'une monocouche de 1'azo-HBC où les entités AZO sont dans leur forme TRANS. Pour les deux images, les paramètres STM sont : I_t= 0.1 nA, U= -1 V, les conditions sont : interface (1, 2, 4-trichlorobenzene)/ (HOPG). Adaptée de[27].

Il est intéressant de mentionner ici que les auteurs ont bien vérifié avec succès la photo-commutation TRANS-CIS en solution *via* la spectroscopie d'absorption UV-visible[27]. Cela implique donc que ces dérivées AZO ne présentent pas d'activité photo-induite en surface.

Ce type de conclusion est également fait dans d'autres travaux, malgré la variabilité des observations. En irradiant par de la lumière UV une monocouche d'un dérivé AZO (figure I.11A), le réseau qui s'est auto-assemblé initialement quand les unités AZO étaient dans leur forme TRANS, reste visible par STM mais de manière moins résolu (I.11B). Les auteurs en déduisent que la forme CIS ne peut géométriquement pas s'adsorber sur la surface. Il est intéressant de mentionner ici que quand la lumière cesse d'être diffusée, les auteurs remarquent que le réseau se reconstruit, ce qui peut probablement confirmer que seulement la forme TRANS peut s'auto-assembler sur surface pour ce système[28].

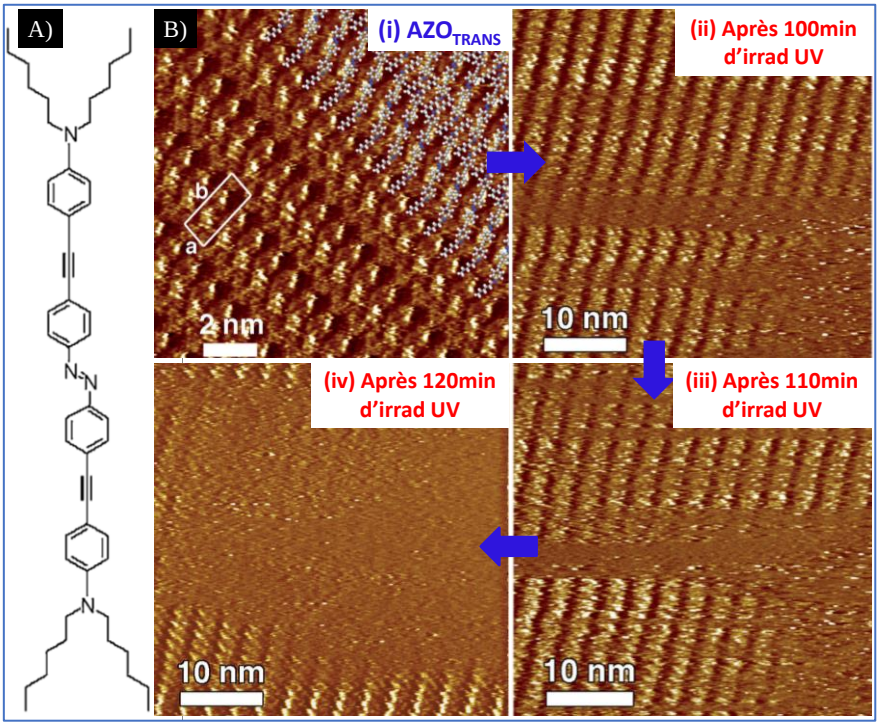


Figure I.11. A) Structure chimique du dérivé AZO utilisé. **B)** Images STM de l'auto-assemblage, **(i)** avant irradiation, **(ii)** après 100min, **(iii)** 110min et **(iv)** 120min d'irradiation avec l'UV. La monocouche se détache lentement et en fonction du temps d'irradiation de la surface. Pour toutes les images, les paramètres STM sont : I_t= 0.01 nA, U= -0.5 V, les conditions sont : Interface (1-phenyloctane)/ (HOPG). Adaptée de la référence[28].

Toutefois, d'autres exemples existent dans lesquels des réseaux structurés par la forme CIS sont visibles par STM à l'interface l/s[29–31]. Généralement, le réseau se densifie après irradiation par la lumière UV, comme cela a pu être visible dans l'exemple suivant[32]. En effet, Jiang et al. ont montré que l'irradiation *in situ* de l'azobenzène FAzoH (I.12A) entraîne une monocouche constituée seulement de l'isomère AZO$_{CIS}$[32] (I.12B). Ici, aucune réaction de

retour thermique CIS-TRANS n'est perceptible à l'interface. Cela se justifie à travers l'ordre énergétiquement favorisé de l'isomère CIS par rapport à celui de l'isomère TRANS dans le système utilisé. Les auteurs proposent que les forces de stabilisation prédominantes dans les domaines CIS proviennent principalement des interactions intramoléculaires entre les azotes (aussi les fluors) et les protons qui ont formé des liaisons hydrogène[32] (I.12C).

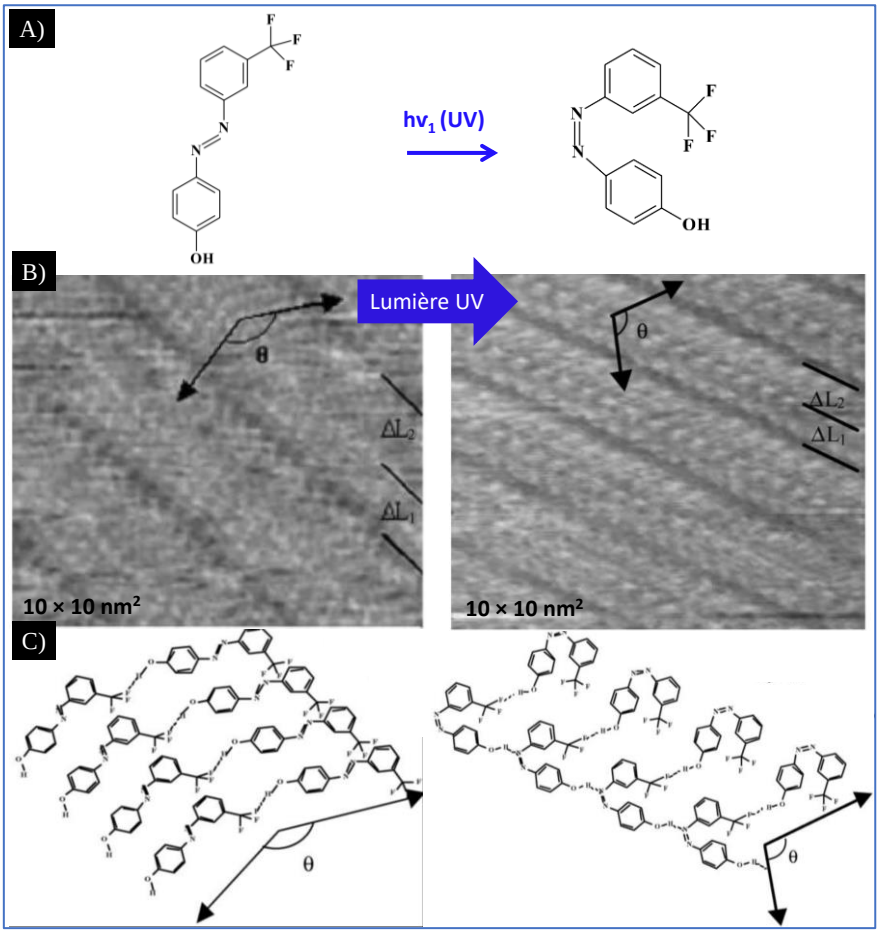


Figure I.12. **A)** Structure chimique et isomérisation du dérivé FAzoH. **B)** Images STM de l'auto-assemblage du réseau à l'état initial, (TRANS) et après irradiation. Dans le dernier cas, les paramètres de maille sont un peu plus petits (densification du réseau). **C)** Modèles de l'auto-assemblage qui correspondent aux deux images. I_t= 0.1 nA, U= 0.359 V, les conditions sont : l'interface (1-undecanol)/(HOPG). Adaptée de[32].

À travers ces trois exemples, une grande similitude est perceptible entre les systèmes analysés. Associés à diverses entités, les AZO_{TRANS} forment initialement des réseaux structurés et stables à l'interface l/s. Toutefois, au sein du premier exemple la forme AZO_{CIS} ne peut pas être incorporée dans la monocouche à l'interface, peut-être en raison de la compétition avec le TRANS coexistant d'une façon thermodynamiquement stable où peut être les unités AZO sont suffisamment proches pour avoir des interactions entre elles ce qui va rendre leurs isomérisations plus difficiles. Dans le deuxième exemple, la molécule est peut-être trop ample par rapport à l'AZO pour s'adsorber après repliement. Dans le troisième

exemple, les unités photochromes ont montré une isomérisation grâce à la génération des interactions hydrogène après irradiation, bien que le phénomène ne fût pas réversible cela peut faire advenir des idées et/ou s'interroger sur la mise en avant d'une photo-isomérisation des AZO à l'interface l/s utilisant des liaisons hydrogène pour construire le réseau 2D en surface.

Vers des systèmes complexes et multifonctionnels :

Plusieurs stratégies ont été utilisées pour la génération de systèmes moléculaires complexes, multifonctionnels et commutables[30,33–35]. Par exemple, des dérivés plus complexes ont été obtenus en combinant les unités AZO avec divers groupes tels que les thiols et les pyridines[31,36]. Contrairement aux résultats obtenus dans les conditions de l'UHV, les molécules azobenzène-terpyridine montrent une commutation dans le plan à l'interface l/s[36]. Par contre, pour les molécules azobenzène-thiol qui sont adsorbées perpendiculairement à la surface, les unités photochromes sont observées sous forme de spot tridimensionnel sous irradiation de la lumière UV à l'air[31]. On s'intéresse ici particulièrement à ceux qui ont été utilisés pour élaborer des assemblages horizontaux sur surface et les étudier par STM à l'interface l/s, alors que ceux qui ont été utilisés pour élaborer des assemblages verticaux à l'état solide seront détaillés plus tard.

Les deux équipes de Tobe et De Feyter se sont associées dans le cadre d'une étude de monocouches nanoporeuses réalisées à partir d'un dérivé d'azobenzène (le annulène dehydrobenzo (12) alcoxylé, DBA)[29]. C'est un composé de trois unités AZO qui constituent un pore hexagonal central (figure I.13A). Ces composés s'auto-assemblent par le biais des liaisons hydrogène en formant une structure en nid d'abeilles (figure I.13B) dont les unités AZO possèdent toutes la forme TRANS.

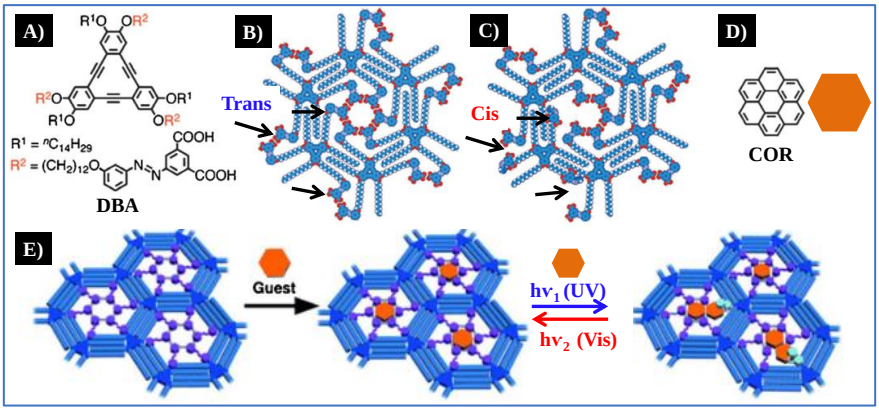


Figure I.13. A) Formule développée du DBA. **B)** Modèles moléculaires de la structure en nid d'abeilles formée par l'auto-assemblage de 6 unités de DBA dont les unités azobenzènes possèdent tous la forme TRANS. **C)** Le même pore que **B** avec l'un des motifs DBA adoptant une configuration CIS pour ses unités azo. **D)** Formule développée du coronène (COR). **E)** Représentation montrant l'évolution du système. Adaptée de la référence[29].

Initialement, il n'y a pas eu de transition représentative visible entre les différents ordres moléculaires pendant irradiation. Toutefois, l'ajout d'une molécule invitée de coronène (figure I.13D) dans la solution induit une structuration moléculaire à l'interface due aux interactions hôte/invité. Une évolution du réseau est observée après irradiation lumineuse (figure I.13E). Avant l'irradiation, la majorité des pores étaient occupés par une seule molécule invitée de coronène. L'irradiation UV *in situ* a engendrée une isomérisation TRANS-CIS qui a développé la taille des pores centraux, ce qui leur a permis d'accueillir deux (16.3% d'occurrence), trois (2.9%) et jusqu'à quatre (0.2%) molécules de coronène. Une commutation réversible était possible, et l'état originel a été régénéré par irradiation à la lumière visible[29].

L'intégration des unités AZO photo-commutable dans un tel système peut offrir des opportunités pour la construction de nouveaux auto-assemblages moléculaires fonctionnels sur les surfaces.

Wang et al. ont signalé un mécanisme bi-composant créé à partir de l'azobenzène tétraacidique (NN4A) et du dipyridyléthylène (DPE) qui pourrait être contrôlé de manière réversible par irradiation avec la lumière[37] (figure I.14A). De plus l'isomérisation engendrée par les unités AZO, le DPE est également un composé photosensible (dérivé stilbène) qui pourrait subir une isomérisation E-Z réversible sous irradiation. Ajouté à cela et le fait qu'il contienne une entité pyridine sur chacun de ses deux côtés, le DPE a été utilisé comme élément de base pour construire les réseaux supramoléculaires obtenus (figures I.14A, I.14B et I.14C), car il peut former des liaisons hydrogène de type N···H–O avec les carboxyles présentant dans le NN4A[37].

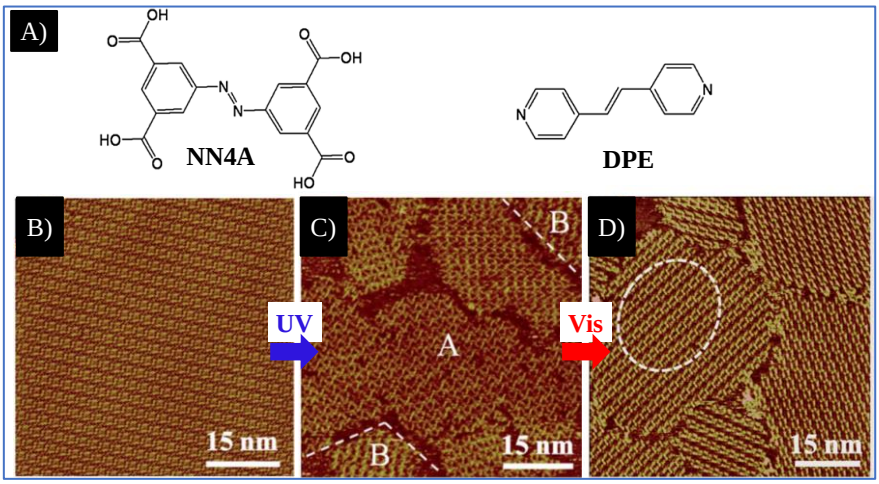


Figure I.14. **A)** Structures chimiques de NN4A et DPE. Images STM à grande échelle de l'auto-assemblage de NN4A/DPE, **B)** à l'état initial, **C)** après irradiation avec l'UV et **D)** après irradiation avec la lumière visible. Les paramètres STM sont : I_t= 0.3-0.32 nA, U= -0.6-0.85 V, les conditions sont : HOPG surface. Adaptée de[37].

Comme nous l'avons vu dans l'exemple précèdent, le groupement pyridine est une brique élémentaire de choix pour la construction d'assemblages complexes. En effet, ce groupement est largement étudié en tant que groupe terminal associé dans plusieurs composés pour former des auto-assemblages supramoléculaires[38–40] et des architectures de coordination[41–44]. A titre d'exemple, c'est un bon complexant d'ions métalliques[43].

Par ailleurs, l'association de complexes métalliques et d'unités photochromes peut être une stratégie prometteuse pour la conception de systèmes moléculaires multifonctionnels et commutables. Dans cette thèse, nous allons utiliser les avantages que les groupements bipyridines peuvent offrir, surtout en termes de stabilité des réseaux sur surface *via* les interactions hydrogène, afin d'organiser et photo-commuter des photochromes qui seront liés à ces groupements bipyridines. Les détails de ce système seront donnés en chapitre II.

3.2.2. Cas de l'isomérisation électro-cyclique

Nous allons nous intéresser dans cette sous-section sur les dérivés des diaryléthènes en particulier. Globalement les isomères individuels des DAE peuvent être séparés et analysés de façon indépendante puisqu'ils possèdent une stabilité élevée. Ajouté à cela, l'irradiation lumineuse génère souvent des EPS qui contiennent en majorité l'isomère de la FO ou la FF, ceci s'explique par le taux de conversion élevé des réactions électro-cycliques. Par ailleurs, dans le cas des dérivés DAE parfois une réaction secondaire conduit à la formation d'un sous-produit connu sous le nom « isomère à cycle annulé ».

Matsuda et al. ont utilisé le premier exemple des DAE qui commutent réversiblement entre deux états stables à l'interface l/s[45]. Ils ont étudié le dérivé triade diaryléthène-pyrène-diaryléthène qui comporte deux unités DAE à l'interface acide octanoïque/HOPG (I.15A).

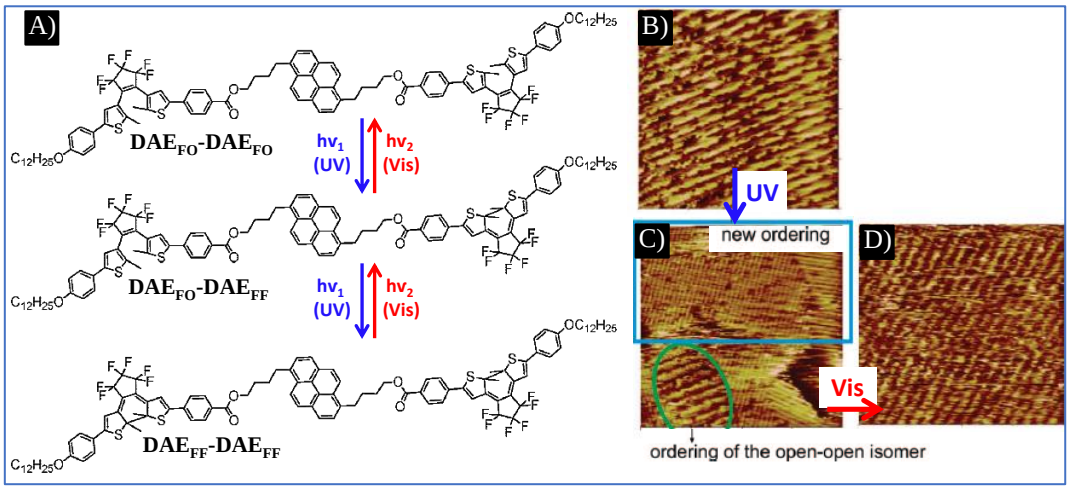


Figure I.15. A) Structure moléculaires des trois isomères du dérivé triade diaryléthène-pyrène-diaryléthène. **B), C)** et **D)** Images STM obtenues à l'interface acide octanoïque/HOPG qui montrent la transformation réversible suite à des irradiations lumineuses entre les deux dérivés DAE$_{FO}$-DAE$_{FO}$ et DAE$_{FF}$-DAE$_{FF}$. Adaptée de[45].

Après irradiation de l'état initial *in situ*, où les molécules ont été dans leurs FO (figure I.15B), par la lumière UV pendant une seconde, l'organisation des molécules a changé pour donner une nouvelle structure (coté supérieur de la figure I.15C). Après irradiation de la surface par la lumière visible, les molécules reprennent la structure initiale (figure I.15D).

Ensuite, les auteurs ont étudié l'organisation des trois isomères possibles et qui sont DAE_{FO}-DAE_{FO}, DAE_{FF}-DAE_{FF} et DAE_{FO}-DAE_{FF} à partir des molécules synthétisées (figure I.16). Cela a montré que la nouvelle structure observée précédemment sur le coté supérieur de l'image STM de la figure I.15C correspond à l'isomère DAE_{FF}-DAE_{FF} et qui a été obtenu donc par photo-commutation. Ils ont remarqué de plus une adsorption préférentielle sur la surface de l'isomère DAE_{FF}-DAE_{FF} par rapport à l'isomère DAE_{FO}-DAE_{FO} ou l'isomère DAE_{FO}-DAE_{FF}.

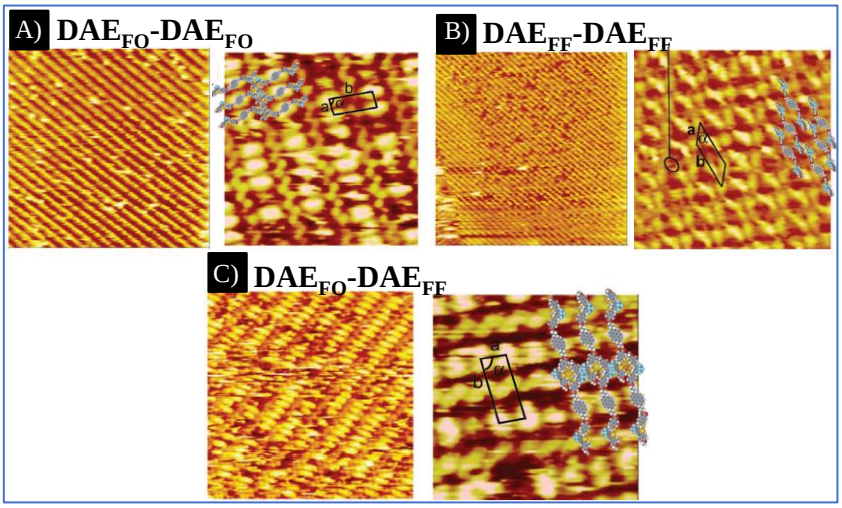
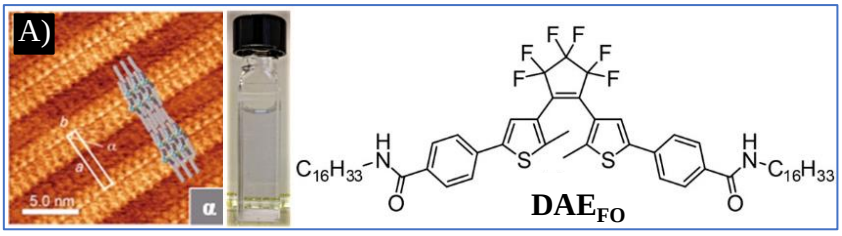


Figure I.16. Images STM obtenues à l'interface acide octanoïque/HOPG des trois dérivés de triade diaryléthène-pyrène-diaryléthène. Adaptée de la référence[45].

La même équipe a étudié aussi un autre dérivé de DAE[46] et a rapporté pour la première fois la formation *in situ* d'une organisation des isomères annulés (nommés DAE_{FB}) et par conséquent une alternance en deux étapes entre trois organisations moléculaires était possible (figure I.17). Cette étude a relevé que les organisations moléculaires obtenues ont été stabilisées par les groupes amides qui ont créé des liaisons hydrogène, alors qu'aucune organisation n'a été perçue pour le dérivé DAE substitué par des groupes ester.



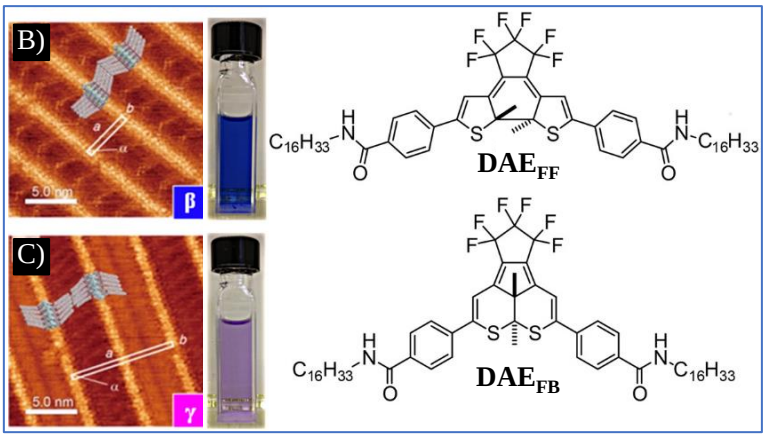


Figure I.17. Images STM obtenues à l'interface l/s et structures chimiques de l'isomère à cycle **A)** ouvert DAE_{FO} (ordre α), **B)** fermé DAE_{FF} (ordre β), et **C)** annulé DAE_{FB} (ordre γ). Adaptée de la référence[46].

Dans une autre étude, Samori et al. ont rapporté que pour un dérivé similaire de DAE, les chaînes alkyles d'ester latérales ont assez stabilisé l'ordre moléculaire[47]. Un changement en deux étapes a été encore perçu pour ce dérivé de DAE (figure I.18), et une transition réversible entre les isomères DAE_{FO} et DAE_{FF} était possible. Un modèle théorique a été employé cette fois afin de calculer l'énergie d'adsorption, l'énergie d'interaction intermoléculaire et l'énergie totale par molécule par cellule élémentaire des monocouches de DAE. Cela a relevé que l'isomère annulé DAE_{FB} s'est adsorbé le plus favorablement sur la surface en raison de la stabilité la plus élevée de son ordre moléculaire.

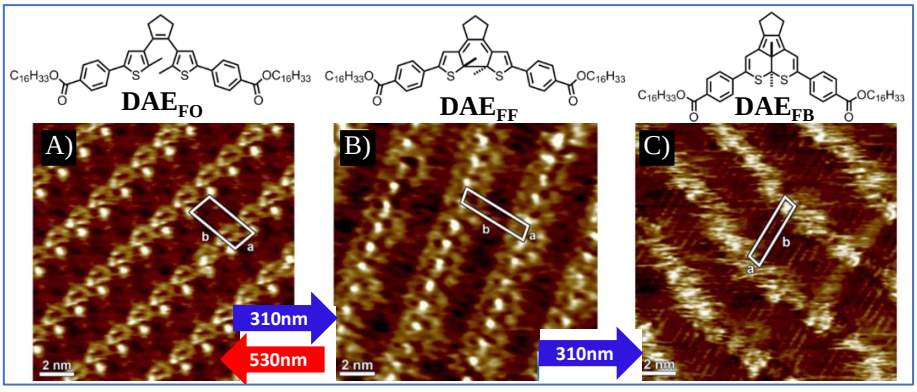


Figure I.18. Structures chimiques et images STM obtenues à l'interface l/s de l'isomère à cycle **A)** ouvert DAE_{FO}, **B)** fermé DAE_{FF}, et **C)** annulé DAE_{FB}. Adaptée de la référence[47].

Partie 3. Greffage des molécules sur surfaces et études de la photo-commutation dans des jonctions moléculaires incorporant des entités photochromes

1. Méthodes de greffage

La modification de surfaces a souvent pour objectif d'ajouter de nouvelles propriétés propres particulières aux matériaux, ce qui le conduit à être plus attrayant vis à vis

d'applications variées comme le développement de systèmes photovoltaïques ou de composants en électronique moléculaire. Cela a permis l'éclosion d'une large palette de techniques ayant pour but de fixer des couches simples ou multiples sur les surfaces telles que l'élaboration des SAM, les dépôts par Langmuir-Blodgett (LB), les dépôts couche par couche (*layer-by-layer*, LbL), la réduction des sels de diazonium. Dans cette section, ces différentes techniques seront brièvement décrites et leurs avantages ainsi que leurs inconvénients seront discutés avec pour focale la technique électrochimique.

1.1. Élaboration des monocouches auto-assemblées (SAM)

L'élaboration de monocouches auto-assemblées (SAM) représente le processus central employé pour créer des monocouches sur les surfaces[48]. Les SAM peuvent être constitués sur de nombreux substrats, comme les métaux, le silicium et l'oxyde[48].

Une telle SAM est constituée de : (schéma I.4)

- Une fonction d'accroche : une molécule avec une fonction d'accroche, qui développe une grande affinité pour un substrat, peut créer une liaison covalente avec ce substrat. Plusieurs fonctions d'accroche peuvent être employées (telles que, les thiols, les acides carboxyliques…).
- Un espaceur : qui est souvent une chaine alkyle. Ce sont les interactions entre ces chaînes alkyles qui conduisent à l'auto-assemblage d'une monocouche compacte.
- Un groupe fonctionnel : en bout de chaîne apportant une fonctionnalité à la SAM. Parmi les exemples, citons les groupes amines ou les molécules π-conjugués, les groupes électro-actifs comme le ferrocène ou les groupes photo-actifs comme des photochromes.

Cependant, les SAM ne sont pas souvent orientées de façon perpendiculaire à la surface et le majeur inconvénient vient du fait que les épaisseurs des SAM ne dépassent pas généralement 3nm[48].

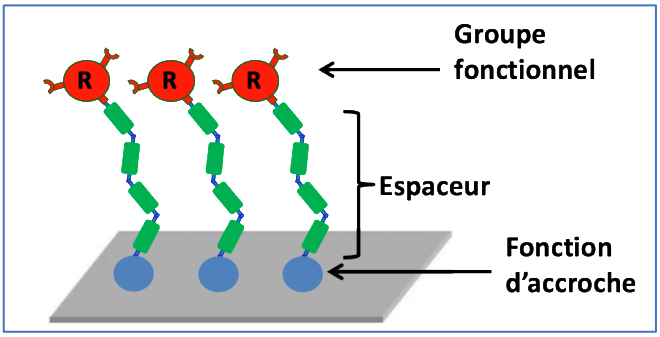


Schéma I.4. Schéma représentant la structure d'une monocouche auto-assemblée (SAM).

1.2. Dépôt par la méthode couche par couche (*Layer-by-Layer*, LbL)

C'est une méthode qui permet d'obtenir des films minces ordonnés et de composition contrôlée[49–52]. La couche est déposée étape par étape sur la surface commençant par une première couche d'accroche, plateforme de départ pour la croissance de la chaîne polymère (schéma I.5). Elle est constituée à partir d'une fonction d'accroche adaptée à la surface à fonctionnaliser et un composé qui associe le groupement coordinant. Ensuite la croissance est réalisée par simple trempage alterné dans des solutions des ions métalliques et des ligands ditopiques. La méthode LbL possède des avantages puisqu'elle est simple à réaliser et que l'épaisseur peut être contrôlée d'une monocouche à une couche multiple (jusqu'à 40nm). Un *focus* se fait sur cette technique de dépôt pour des applications en électronique[49,53]. Les assemblages formés sont souvent employés pour la conceptualisation de films conducteurs ou conducteurs commutables. Cette technique sera utilisée lors de travaux de cette thèse pour former des couches moléculaires à des épaisseurs variées avant d'être analysées par C-AFM.

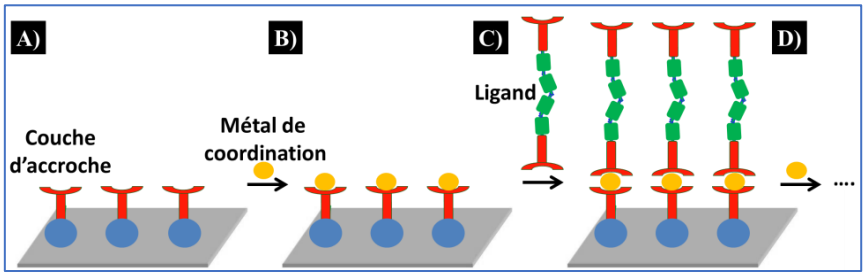


Schéma I.5. A) Assemblage sur la surface de la couche d'accroche. **B)** Coordination du métal. **C)** Coordination du ligand. **D)** Les processus B et C peuvent être répétés de manière itérative pour augmenter la longueur de la couche jusqu'à la dimension souhaitée (jusqu'à plus de 40nm).

1.3. Greffage de sels d'aryle diazonium

Principe :

Pinson et al. ont relevé, en 1992, que l'électroréduction d'un sel de diazonium amenait au dépôt d'une couche moléculaire sur une électrode de carbone[54]. Ils ont soulevé l'idée que la couche moléculaire soit associée de façon covalente au substrat[54–57]. Cette réduction électrochimique engendre un radical libre très actifs et du N_2. Suite à cela, le radical libre s'associe de manière non réversible avec le substrat. La nature covalente de la liaison constituée, rend la couche organique très stable[54–57] (figure I.19A).

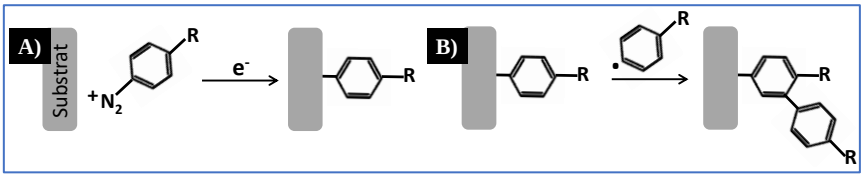


Figure I.19. Mécanisme de la réduction de sels de diazonium sur une surface. Adaptée de la référence[58].

Vers des systèmes multicouches :

Le greffage à l'aide de sels de diazonium engendre souvent une multicouche. En effet, après que l'électroréduction du diazonium se réalise, les radicaux produits se fixent soit à la surface, soit au premier groupe aryle greffé, ce qui entraîne la création d'une seconde ou même d'une troisième couche (figure I.19 B). Ce mécanisme est à l'origine de la croissance de la couche moléculaire. En même temps que la couche se développe, le transfert d'électrons à travers elle devient moins efficace et le greffage s'arrête pour des épaisseurs de quelques nanomètres. Suite à cela, des couches ultrafines compactes et sans trous, très adhérentes à la surface métallique sont produites. Lorsqu'ils sont générés sur une surface plane, la rugosité du système reste faible et très proche à celle de la surface initiale. Il est possible de fabriquer des couches plus épaisses si un relais d'électrons est inclus dans le système moléculaire que l'on dépose. Dans ce cas, la réduction du diazonium peut être assistée par transfert d'électrons vers le relais d'électrons et la couche peut poursuivre sa croissance jusqu'au micromètres[59,60].

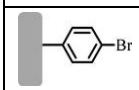
Génération *in situ* :

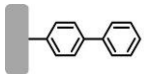
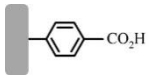
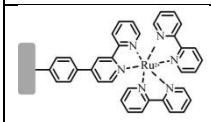
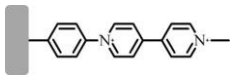
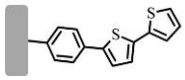
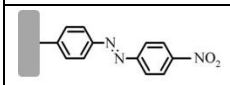
Les diazoniums peuvent être générés *in situ*. Cela consiste ainsi à fabriquer le diazonium à partir d'une solution qui contient une amine aromatique, un composé nitrite et un acide en milieu aqueux. Cette réaction autrement nommée la diazotation est également réalisable en milieu organique comme l'acétonitrile.

Diversité des systèmes :

Les diazoniums ayant été employés dans la littérature sont multiples et distincts, ils sont souvent sélectionnés pour la propriété qu'on veut apporter à la surface. Celle-ci est liée de manière étroite à la nature chimique du substituant R qui peut être : thiophène, carboxyle, fluor, brome… et d'autres molécules complexes, telles que les complexes de coordination. Le tableau I.3 résume un certain nombre de diazoniums qui sont employés dans la littérature, ainsi que quelques propriétés des films obtenus. Il s'agit d'une liste non exhaustive ne pouvant contenir tous les diazoniums existant dans la littérature tant ils sont variés.

Tableau I.3. Récapitulatif d'une variété de films dérivés du diazonium et de leurs propriétés citées dans la littérature.

Structure des molécules greffées	Caractéristiques des films obtenus
	Film isolant et non électroactif[55].
	Film isolant, réduction irréversible[55,61].

	Film commute irréversiblement d'une conductivité modérée vers élevée[62].
	Film isolant, possibilité de de couplage *via* le CO_2H[63,64]
	Film d'épaisseur variable, électroactif, transport électronique efficace entre ligands et métal, propriétés optiques[65].
	Film d'épaisseur variable, électroactif[66].
	Film d'épaisseur variable, avec une conductivité commutable[67].
	Commutation entre une basse et élevée conductance, application en jonction moléculaire[68].

Le champ des films dérivés de sels de diazonium est un champ passionnant plein de nouvelles perspectives et d'opportunités avec des molécules et des unités actives qui peuvent être modulables pour plusieurs types d'applications. Cependant l'utilisation des photochromes comme groupement fonctionnel n'a pas été largement étudié, en particulier pour une utilisation en jonction moléculaire aucun exemple n'avait été publié au démarrage de cette thèse.

Dans cette thèse, nous allons exploiter la reproductibilité, la robustesse et la rapidité, de la génération et le greffage *in situ* des sels de diazonium correspondants pour former des oligomères à base de photochromes, aussi l'avantage de pouvoir former des multicouches sur la surface, et donc des films d'épaisseurs variables, sera également exploitée (chapitres III et IV).

2. Réalisation des jonctions moléculaires

Les jonctions moléculaires sont les dispositifs de base de l'électronique moléculaire (EM)[69–72]. Elles sont constituées de deux électrodes dont la taille varie de sub-nanomètre au micromètre et d'une couche moléculaire prise en sandwich entre les deux électrodes (schéma I.6). Généralement, la taille de l'électrode supérieure (*top* électrode) va définir le nombre de molécules impliqué dans la jonction moléculaire. Par exemple, les jonctions moléculaires formées par STM ou la jonction cassée incorporent une seule molécule ou seulement quelques molécules, alors que celles formées par C-AFM ou par des méthodes nanopores contiennent environ 100 à 10 000 molécules puisque la taille de l'électrode supérieure est de 20 à 100nm. De plus, les jonctions moléculaires de surface large où l'électrode supérieure est constituée par évaporation d'un métal par faisceau électronique, impression par nanotransfert (nTP) ou

technique de goutte de mercure contiennent 10^6 à 10^{10} molécules. Dans ce qui suit nous allons décrire plus en détail les jonctions moléculaires formées par C-AFM ; la méthode qui sera utilisée lors de travaux de cette thèse.

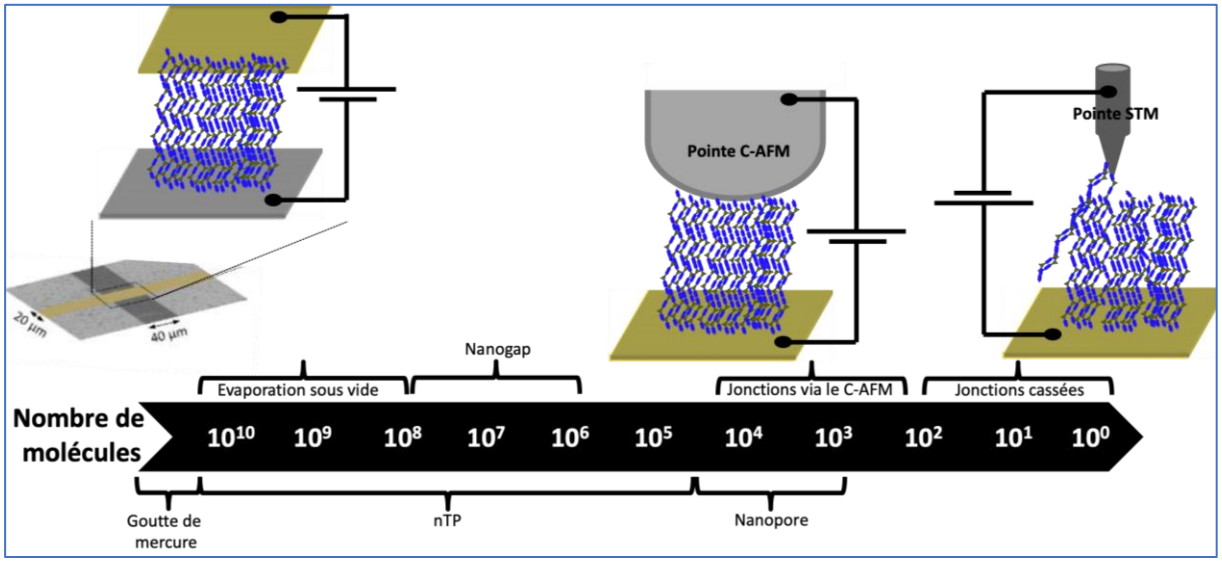


Schéma I.6. Schéma illustrant les différentes méthodes utilisées pour contacter électriquement les molécules organiques. L'échelle met en corrélation le nombre de molécules en contact entre les deux électrodes qui forment la jonction. Les techniques sont : le STM, les jonctions cassées, les jonctions formées *via* le C-AFM, l'impression nanotransfert (nTP), la goutte de mercure, les nanopores, les nanogap et les jonctions de grande surface formées *via* évaporation par faisceau électronique. Adaptée de la référence[73].

Top électrodes formées par une pointe conductrice d'AFM :

La microscopie à force atomique avec pointe conductrice (C-AFM) a été largement utilisée pour étudier les propriétés électriques des molécules organiques greffées sur surface. Dans ce cas, le rayon de courbure de la pointe conductrice varie généralement de 20 à 50nm et, par conséquent, il y a quelques centaines à des milliers de molécules prises en sandwich dans les jonctions formées. La pointe conductrice est mise en contact avec la couche moléculaire en appliquant une certaine force. En conséquence, la conductance de la jonction dépend de la force appliquée qui modifie le nombre de molécules impliquées dans la jonction et il est parfois difficile d'obtenir des résultats quantitatifs par C-AFM. En utilisant une force d'appui et des pointes identiques d'une expérience à une autre on peut estimer que le nombre de molécules impliquées dans la jonction ne varie pas significativement d'une expérience à une autre même s'il reste approximatif. Signalons une méthode qui consiste à réaliser des nanoplots d'or fabriqués sur substrat de silicium[74] afin de les utiliser comme électrodes de base (*bottom* électrodes). Cette approche développée par l'équipe de l'IEMN[75] a pour avantage 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 C-AFM, cette méthode est la seule qui

permet d'obtenir un contrôle quantitatif du nombre de molécules impliquées dans une jonction C-AFM.

Par ailleurs, des exemples des jonctions moléculaires utilisant le C-AFM et incorporant des photochromes seront donnés dans ce qui suit.

3. Mécanismes de transport : *tunneling vs. hopping*

Nous n'introduirons ici que quelques notions de bases sur les mécanismes de transport dans les jonctions moléculaires en nous focalisant sur ceux que nous rencontrerons dans ces travaux de thèse. Les deux mécanismes principaux seront le transport par effet tunnel direct non résonnant et le transport par saut d'électron successif (*tunneling vs. hopping*, schéma I.7).

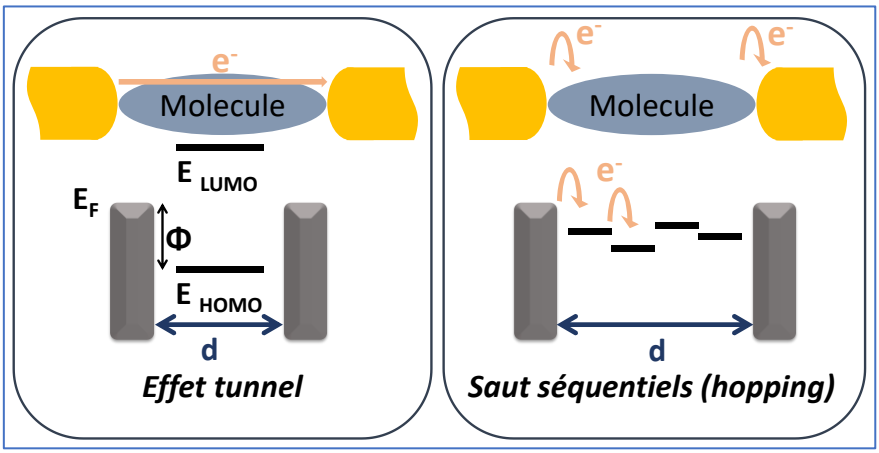


Schéma I.7. Illustration schématique des deux mécanismes de transfert d'électrons : transport par effet tunnel et par des sauts séquentiels. Adaptée de la référence[76].

Dans le cas simple d'un film moléculaire d'épaisseur faible (< 4nm pour des systèmes π-conjugués organiques) et d'une grande barrière Φ d'énergie entre les niveaux de Fermi des électrodes constituant la jonction et les niveaux énergétiques des molécules se trouvant entre les deux électrodes, un transfert direct d'électrons en une seule étape se fait par effet tunnel *via* les orbitales du film moléculaire. Concernant le cas d'un film moléculaire plus épais (> 4nm) ce transport par effet tunnel devient inefficace, le transport de charges se réalise en deux (ou plusieurs) temps : de l'électrode vers le film moléculaire et du film moléculaire vers l'électrode et peut s'accompagner de transfert d'électron entre deux sites moléculaires dans le film. Ce régime repose donc sur des sauts séquentiels des électrons transférés sur les orbitales du film moléculaire. Ce mécanisme de transport est thermiquement activable, à l'inverse de celui du transfert par effet tunnel.

Ces deux régimes de transport se différentient également par leur dépendance avec la distance (d) séparant les deux électrodes. Pour un régime de transfert par effet tunnel, la

conductance mesurée entre les deux électrodes varie exponentiellement avec la distance (d) séparant les deux électrodes suivant l'équation ci-dessous où β symbolise le facteur d'atténuation qui associe les propriétés électriques à la structure électronique moléculaire[77] :

$$J = J_0 \exp(-\beta d)$$

La valeur de ce facteur d'atténuation dépend fortement de la nature de la molécule. Des valeurs entre 7-10 nm^{-1} ont été obtenues pour la famille des alkanes et 2-4 nm^{-1} pour les molécules aromatiques et conjuguées[78,79] alors que des valeurs <1nm^{-1} ont été rapportées dans un certain nombre de systèmes moléculaires dont les épaisseurs sont >5nm[79]. Des valeurs aussi faibles sont typiquement attribuées à un mécanisme de transport par *hopping* activé où l'efficacité du transfert des électrons par effet tunnel devient faible. Pour ce régime, la conductance du film moléculaire fait état d'une faible dépendance à la longueur du film séparant les deux électrodes conduisant à des valeurs de β effectif plus faible. La transition d'un transport tunnel à celui du *hopping* activé a été observée expérimentalement pour les couches de molécules aromatique à partir d'une épaisseur de ~4nm[79] *via* un changement de valeur de β. Cette diversité de valeurs de β montre la complexité du transport électronique au sein d'une jonction moléculaire. De plus des études ont montré que d'autres aspects peuvent être obtenus à ce sujet.

Prenons l'exemple de la molécule de 1-(2-bisthienyl)benzène (BTB) qui est une molécule de type oligo-thiophène appartenant à la famille des oligomères conjugués et qui a été largement utilisées en EM[80]. Cette molécule a la capacité de commuter par dopage électrochimique ou électronique entre un état passant et un autre bloquant[67]. La dépendance de la densité du courant avec la distance d séparant les deux électrodes, qui est l'épaisseur de la couche de oligo(BTB) déposée, a été étudiée pour différentes températures[81]. La figure I.20A montre la superposition des courbes LnJ(d) ou β plots obtenues à +1V.

Dans un intervalle de faibles épaisseurs (4-8nm), une valeur β= ~3nm^{-1} a été obtenue (I.20A). De plus, aucune dépendance en température n'a pas été observée ce qui va avec un régime de transport de type tunnel, bien que la valeur de l'épaisseur de la couche soit importante pour justifier ce mécanisme de transport. Ceci a été interprété par une épaisseur effective réduite de la barrière tunnel.

En effet, cette hypothèse est dans le même sens que des hypothèses antérieures obtenues pour une jonction de BTB de 7nm d'épaisseur[82]. La courbe *J(V)* expérimentale de cette jonction ainsi que celle d'un ajustement théorique à T= 4.2K sont illustrées en noire et

rouge, respectivement sur la figure I.20B (qui par ailleurs présentent un effet de rectification). Le résultat théorique indique que tout se passe comme si le dispositif était une jonction tunnel avec une barrière de ~2.6nm. Un transport par sauts intra-chaine sans activation (intra-chaîne *hopping*) a été proposé comme le mécanisme de transport dominant pour cette jonction. Les auteurs proposent qu'un certain nombre d'unités de BTB puisse s'oxyder, formant des radicaux BTB^+ fortement conducteurs (ionisation induite par champ électrique). Et puisque l'extension d'un polaron dans une multicouche de BTB étant de ~4-5nm[83], il a été considéré par conséquent que ceci correspond à l'extension de la partie dopée et que les ~2-3nm restants agissent comme une barrière tunnel effective, en accord avec le résultat de l'ajustement donnée sur la figure I.20B.

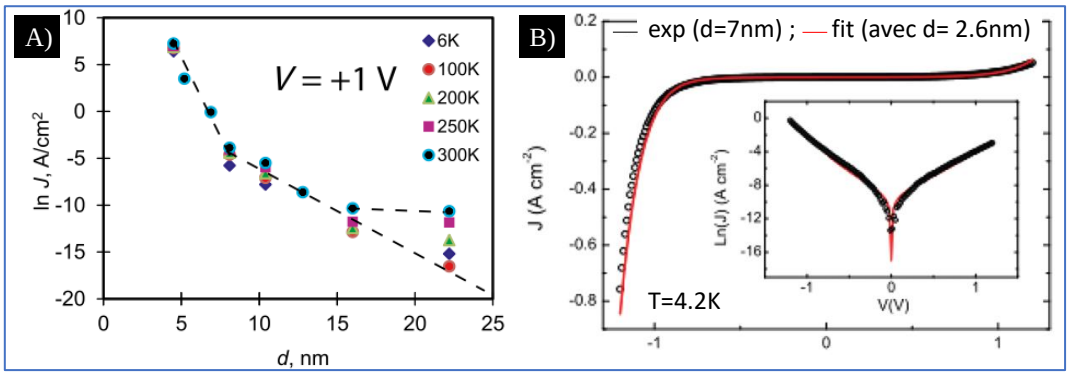


Figure I.20. A) Courbes Ln*J*(d) ou β plot à V=1V des jonctions moléculaires formées par plusieurs épaisseurs (d) de BTB, β désigne le facteur d'atténuation qui est la pente des courbes. Tirée de[81]. **B)** Courbes *J(V)* (noir) pour une jonction moléculaire de 100x100 µm^2 avec une épaisseur BTB de 7±2nm (rouge) l'ajustement théorique qui a été obtenue avec d= 2.6nm. Encart: Ln*J(V)* de la même courbe. Tirée de[82].

Revenant maintenant à la courbe *LnJ(V)* (figure I.20A) : pour un intervalle d'épaisseur intermédiaire (8-16 nm), une valeur β= ~1 nm^{-1} a été obtenue et le mécanisme de transport ne dépend toujours que très faiblement de la température. Cependant, pour un intervalle d'épaisseur beaucoup plus important (16-22 nm), le courant diminue avec la température et le facteur d'atténuation varie d'une valeur presque= 0nm^{-1} à 300K (T_{amb}) à une valeur de ~1nm^{-1}. Par conséquent, le mécanisme de transport dans ces jonctions dont l'épaisseur est > 16 dépend de la température et donc activé thermiquement. A T=100K, le mécanisme de transport rejoint celui qui caractérise les jonctions avec épaisseurs intermédiaires de BTB et β= ~1nm^{-1}.

De ce fait et pour cette molécule d'oligo-thiophène (BTB), il n'y a qu'au-delà de 22nm et à T_{amb} que le mécanisme *hopping* activé (*hopping* inter-chaîne) domine. L'interprétation

étant que sous 22nm le transport se fait par saut intra-chaînes (*hopping* intra-chaîne) qui ne nécessite pas d'énergie d'activation.

Par ailleurs, quand les épaisseurs de BTB sont inférieures à 4 nm, les courbes *I(V)* sont symétriques[82] (on ne voit plus la rectification comme sur la figure I.20B) et par conséquent une allure typique de transport tunnel est reproductiblement obtenue[84] pour des jonctions contenant du BTB greffé via la réduction de sels des diazoniums. Généralement, en cas de couplage électronique fort aux électrodes, le transport tunnel direct est moins dépendant de la structure moléculaire du film dans la jonction[81], alors que le régime de *hopping* est plus sensible à la structure des molécules[81,85–88].

Pour finir cette section, nous signalons que d'autres mécanismes de transport ont été bien rapportés dans la littérature utilisant différentes jonctions moléculaires. Par exemple, un autre mécanisme tunnel appelé tunnel résonnant[49,87] qui peut se produire lorsque la barrière d'énergie Φ est proche de zéro. Dans cette situation, β est également proche de zéro et le transport est toujours efficace sur une longue distance. Aussi, un mécanisme proche du mécanisme de *hopping* appelé *multistep tunneling*[89,90], a été également rapporté pour des jonctions de longues épaisseur (>4nm). Cependant, ce mécanisme ne fait pas apparaître une dépendance de la conductance en 1/d (qui est le cas pour le *hopping*).

4. Jonctions moléculaires incorporant des photochromes

4.1. Photo-commutateurs moléculaires formés par des molécules uniques

Feringa et al.[91] ont étudié, dès 2003, la photo-commutation dans des jonctions moléculaires formées par un dérivé de DAE (le 1,2-bis[50-(500-acetylsulfanylthien-200-yl)-20-methylthien-30-yl] cyclopentene, I.21A) en utilisant la technique MCBJ (*Mechanically controllable break-junction*), donc à l'échelle de la molécule unique.

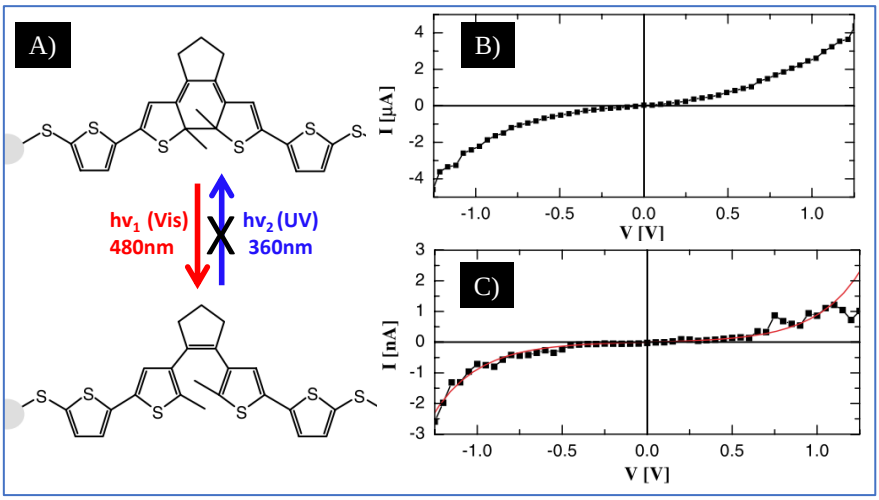


Figure I.21. A) Schéma montrant la structure de la molécule DAE utilisée sous sa forme fermée (initial) et ouverte (après irradiation par la lumière visible). **B)** Courbe *I(V)* mesurée utilisant un dérivé de DAE (molécule unique) sous forme fermée. **C)** Courbe *I(V)* mesurée utilisant la molécule après irradiation avec la lumière visible.

La courbe *I(V)* mesurée utilisant des jonctions formées par l'état initial du dérivé DAE_{FF} est illustrée sur la figure I.21B. Il a été constaté qu'après irradiation par la lumière visible le courant diminue (I.21C) et donc une photo-commutation (de la FF à la FO) a été mise en évidence, avec un rapport ON/OFF de 1000. Toutefois, une irradiation par la lumière UV n'a pas commuté la molécule à son état initial et donc la commutation ne se produit que dans une seule direction. Cela a été attribué à un effet de *quenching* du premier état excité de la forme ouverte de la molécule sous l'influence de l'or[91].

Dans un autre exemple, Jia et al.[92]ont étudié les mécanismes de commutation de conductance et de transport de charge dans les jonctions comportant un dérivé DAE (le Perfluoro-1,2-bis(2-(4-aminophenyl)-5-methylthien-4-yl)- cyclopentene). Là encore, la jonction est à molécule unique. Ce dérivé (nommée DAE(1)) a été immobilisé entre deux électrodes de graphène par des liaisons amides covalentes (figure I.22A), ce qui a garanti que la jonction graphène/molécule/graphène formée pouvait tolérer de larges stimuli externes[93]. Pour adapter les alignements du niveau d'énergie à l'interface molécule-électrode, les auteurs ont modifié le dérivé DAE(1) (figure I.22B).

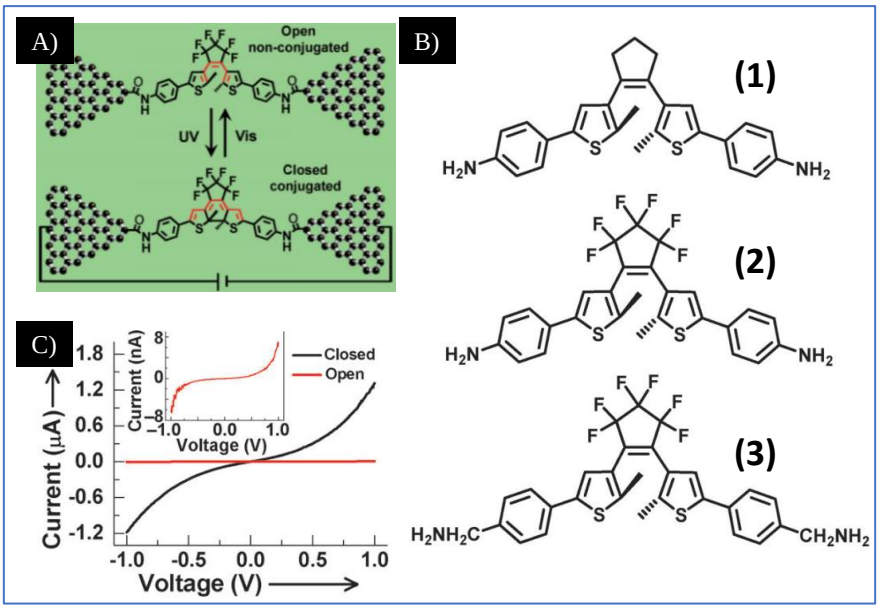


Figure I.22. **A)** Schéma présentant la photo-commutation des jonctions graphène-diaryléthène-graphène. **B)** Structures moléculaires de DAE(1), DAE(2) et DAE(3). **C)** Courbe *I(V)* de DAE(2) avec (rouge) états ouvert et (noir) fermé. L'encart montre la courbe *I(V)* de l'état ouvert. Adaptée de la référence[92].

Dans un premier temps, les hydrogènes du cyclopentène ont été remplacés par des fluors formant ainsi le DAE(2). En effet, la substitution par des unités fluors tant qu'attracteurs d'électrons, entraîne une diminution de la densité d'électrons sur l'unité alcène centrale et une augmentation de la résistance à la fatigue du noyau DAE[94]. Dans un deuxième temps, un groupe CH_2 a été introduit entre le noyau DAE et le groupement amine terminal, pour obtenir la molécule DAE(3). L'incorporation de groupes CH_2 a coupé la délocalisation des π-électrons et a largement découplé l'interaction électronique électrodes-molécules.

Les trois dérivés ont montré une photo-commutation de la conductance d'un état résistif (isomère ouvert) à un état conducteur (isomère fermé) comme cela est montré sur les courbes *I(V)* de DAE(2) sur la figure I.22C. De plus, il a été montré que le rapport ON/OFF augmentait progressivement de 60 pour DAE(1) et 200 pour DAE(2) à 300 pour DAE(3).

Cependant, les auteurs ont perçu qu'après irradiation avec la lumière UV, les dérivés de DAE ne pouvait pas s'isomériser à la forme ouverte (non réversible), puisque l'énergie était transférée de la molécule de DAE photo-excitée au système d'électrons π étendu d'électrodes de carbone[92,95]. Par ailleurs, le processus de photo-commutation unidirectionnel (non réversible) a été observé dans les jonctions à molécule unique Au/DAE/Au (comme nous l'avons illustré dans l'exemple précèdent), qui a été attribué à l'extinction (*quenching*) de l'état excité des isomères ouverts non conjugués en présence d'électrodes Au[91]. Par

conséquent, les auteurs en ont déduit que la force de couplage molécule-électrode a un effet significatif sur les performances du dispositif moléculaire.

Pour diminuer cet effet de *quenching*, la même équipe et dans une autre étude[96], a incorporé cette fois-ci trois groupes CH_2 sur les deux côtés du noyau DAE (figure I.23A).

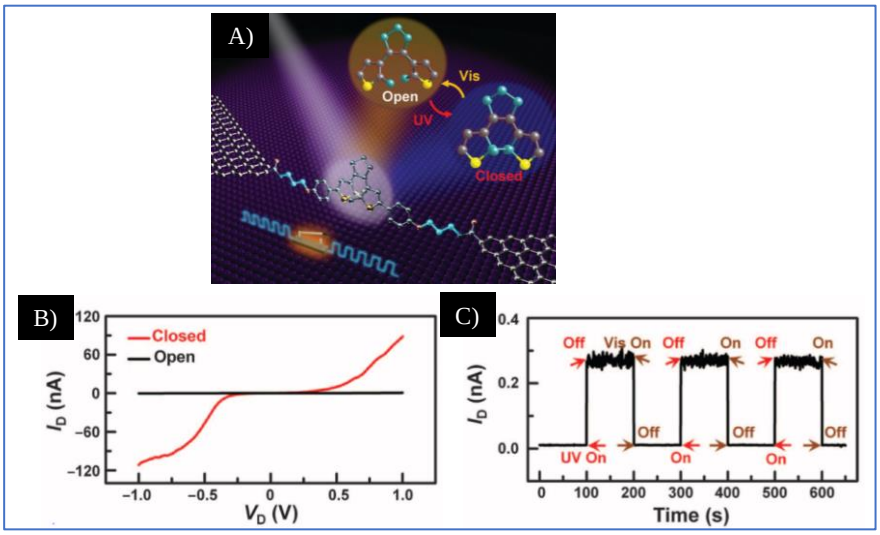


Figure I.23. **A)** Schéma montrant la structure du dérivé DAE utilisé ainsi qu'une jonction graphène-diaryléthène-graphène avec un pont moléculaire composé des groupes CH_2. **B)** Courbes *I(V)* mesurées des jonctions formées par le dérivé DAE (molécule unique) de la forme (noire) ouverte et (rouge) fermée, V_G= 0V (tension de grille), V_D : tension de drain et I_D : courant de drain. **C)** Mesures en temps réel du courant à travers une molécule de diaryléthène qui bascule de manière réversible entre la forme fermée et ouverte, lors d'une exposition à la lumière UV et visible, respectivement, avec V_D= 100mV et V_G= 0V. Adaptée de la référence[96].

Les courbes *I(V)* mesurées des jonctions formées par le dérivé DAE utilisé (molécule unique) sont illustrées sur la figure I.23B. Il a été constaté que lors de l'irradiation par la lumière UV et visible, la jonction moléculaire pouvait commuter de manière réversible cette fois-ci et reproductible sur plus de 100 cycles de photo-commutation avec un rapport ON/OFF modeste d'environ 100 (figure I.23C).

4.2. Photo-commutateurs moléculaires formés par des monocouches auto-assemblées et étudiés par CAFM

Mativetsky et al.[97] ont été les premiers à utiliser le C-AFM pour étudier le comportement de commutation de conductance moléculaire due à un stimulus externe. Pour cela, ils ont choisi un dérivé azobenzène qui comporte une unité thiol comme groupe d'accroche (figures I.24A et I.24B). Il a été démontré que ce dérivé forme des SAM bien ordonnés sur Au (111), et contrairement aux AZO portant des groupes d'ancrage alcanethiol, il fournit un *packing* de surface qui permet une efficacité et une réversibilité du processus d'isomérisation[97]. Lors de l'irradiation UV, les molécules d'AZO ont subi une isomérisation TRANS-CIS, et la résistance de la jonction a diminué de 30 fois (figure I.24C). Ceci a été attribué à la réduction attendue de la longueur de la barrière tunnel liée au changement de

conformation moléculaire[97]. Cependant l'isomérisation CIS-TRANS n'a pas été abordée par les auteurs.

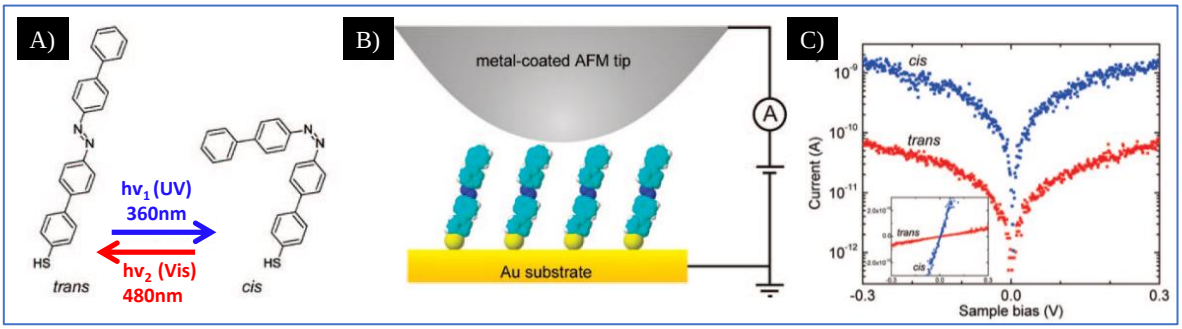


Figure I.24. **A)** Structure des isomères TRANS et CIS du dérivé azobenzène utilisé. **B)** Schéma de la configuration utilisée pour effectuer des mesures C-AFM sur les SAM formée. **C)** Courbes *I(V)* enregistrées avant et après irradiation UV montrant des courants plus importants après photo-isomérisation dans la conformation CIS. Adaptée de la référence[97].

Smaali et al.[98] ont étudié la photo-commutation d'un autre dérivé azobenzène dans lequel l'unité AZO est liée à un espaceur de bithiophène et à un alcanethiol à quatre atomes de carbone (AzBT) (figure I.25A). Les changements de la conductance photo-induite de la SAM ont été étudiés par C-AFM et la photo-isomérisation réversible TRANS-CIS de la SAM formée a été réalisée *ex situ* avec la lumière (I.25B). Un rapport ON/OFF aussi élevé que 7×10^3 a été démontré où l'état ON de la conductance est associé à la forme CIS du groupement AZO isomérisé. Ce rapport photo-induit élevé a été attribué à la combinaison synergique de la variation de la longueur de la barrière tunnel ainsi qu'à l'altération du décalage d'énergie entre l'énergie LUMO et le niveau de Fermi de l'électrode.

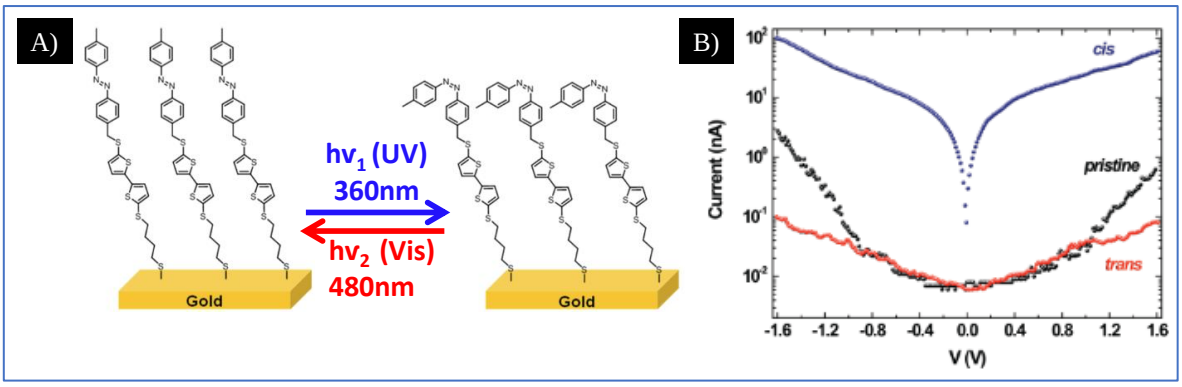


Figure I.25. **A)** Vue schématique de la SAM avec les molécules AzBT dans les isomères TRANS et CIS. **B)** Courbes *I(V)* mesurées par C-AFM sur une SAM (noir) immédiatement après sa formation, (rouge) après irradiation à 360nm pendant 90 min pour basculer les molécules dans leur isomère CIS et (bleu) après irradiation à 480nm (90 min) pour basculer dans l'isomère TRANS. Les courbes sont moyennées sur 10 traces *I(V)* prises au même emplacement de la pointe C-AFM. Adaptée de la référence[98].

La globalité des études présentées ci-dessous sont consacrées à des jonctions moléculaires formées par des SAM ou par des molécules uniques où le mécanisme de transport dominant est l'effet tunnel direct.

En 2016, Taherinia el al.[99] ont exploré pour la première fois des fils moléculaires incorporant des unités photochromes dans deux régimes de transport, tunnel et *hopping*. Pour cela, ils ont conçu et développé un ensemble de fils moléculaires (PS-OPI) π-conjugués, où PS désigne le *linker* photochrome et qui est une unité DAE. Ce *linker* est intégré dans un squelette oligophénylèneimine conjugué (OPI) (figure I.26A). Les fils ont été greffés sur des surfaces d'or par des fonctions thiols. Plusieurs épaisseurs ont été générées en allongeant le squelette OPI. Les mesures électriques en courant ont été réalisées par C-AFM.

La mesure de la dépendance en température des résistances pour les fils PS-OPI dans leur état OFF (correspondant à l'état initial et la forme ouverte du *linker* PS) révèle que le mécanisme de transport de charge dominant pour le fil court (PS3-OPI3, 3.3nm) est tunnel, tandis que pour les fils les plus long (PS3-OPI5 et PS5-OPI5, 4.5nm) sont en régime de transport *hopping*. Les trois jonctions moléculaires étudiées présentent une photo-commutation réversible de conductance (figures I.26B et I.26C). Cependant, il a été constaté que les rapports ON/OFF sont assez similaires (<10) et ne sont pas significativement affectés par la longueur du fil ou la position du *linker* photochrome dans le fil.

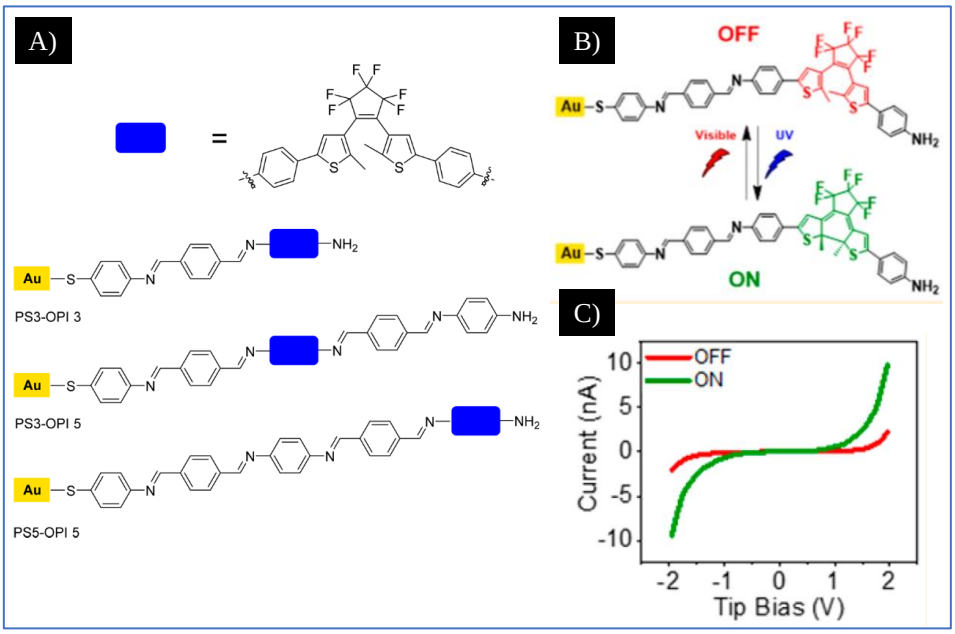


Figure I.26. **A)** Structure des fils moléculaires PS3-OPI3, PS3-OPI5 et PS5-OPI5. Les rectangles bleus représentent le photochrome DAE. **B)** photo-isomérisation réversible de l'unité photochrome utilisée. **C)** Courbes *I(V)* enregistrées pour les deux états OFF et ON. Adaptée de la référence [99].

Ce dernier travail présente donc la première étude qui explore le transport et la photo-commutation dans les jonctions moléculaires comportant des unités photochromes dans les deux régimes tunnel et *hopping* ce qui a fourni de nouvelles informations sur les

caractéristiques de transport de charge de systèmes photo-commutables. Cependant, les rapports ON/OFF obtenus dans les deux régimes sont similaires et faibles (<10).

Une étude similaire en exploitant le transport et la photo-commutation dans les jonctions moléculaires comportant des unités DAE dans les deux régimes tunnel et *hopping* sera présentée dans cette thèse (chapitres III et IV). Cependant, nous allons travailler avec des films moléculaires épais (3 à 25nm) et en utilisant plus d'une unité photochrome. Dans la sous-section suivante nous allons présenter les travaux étudiant la photo-commutation des jonctions moléculaires incorporant plusieurs unités photochromes.

4.3. Photo-commutateurs moléculaires incorporant plusieurs entités photochromes sur la même chaine

Commençant par Rigaut et al.[100] qui ont conçu et synthétisé un nouveau composé contenant deux unités DAE et des fragments de ruthénium liés aux deux extrémités de chaque noyau photochrome (figure I.27A). Les auteurs ont fabriqué des jonctions moléculaires en utilisant des électrodes nanogap d'Au (gap de 5nm, ~30 000 molécules connectées) et des formes fermées du photochrome DAE (I.27B). Le fragment de ruthénium a diminué le couplage électronique fort DAE-électrode, tout en conservant les propriétés de photo-isomérisation de la molécule. En fonction des formes des unités DAE, les isomères du composé ont été nommés 2cc, 2co et 2oo (c pour *close* et o pour *open*) (I.27A). Lors d'une irradiation par la lumière visible, une commutation d'un état faible résistance (LRS) à un état de haute résistance (HRS) a été perçue, ce qui correspond à l'isomérisation moléculaire de 2cc (LRS) à 2oo (HRS). Ce processus est réversible après irradiation par la lumière UV ou en appliquant des potentiels électrochimiques. Cependant, par lumière, il passe directement de 2oo à 2cc, alors que deux cycles électrochimiques successifs, définis respectivement comme E1 et E2, sont nécessaires pour convertir le dispositif de HRS (2oo) en LRS (2cc) *via* le 2oc transitoire (I.27C).

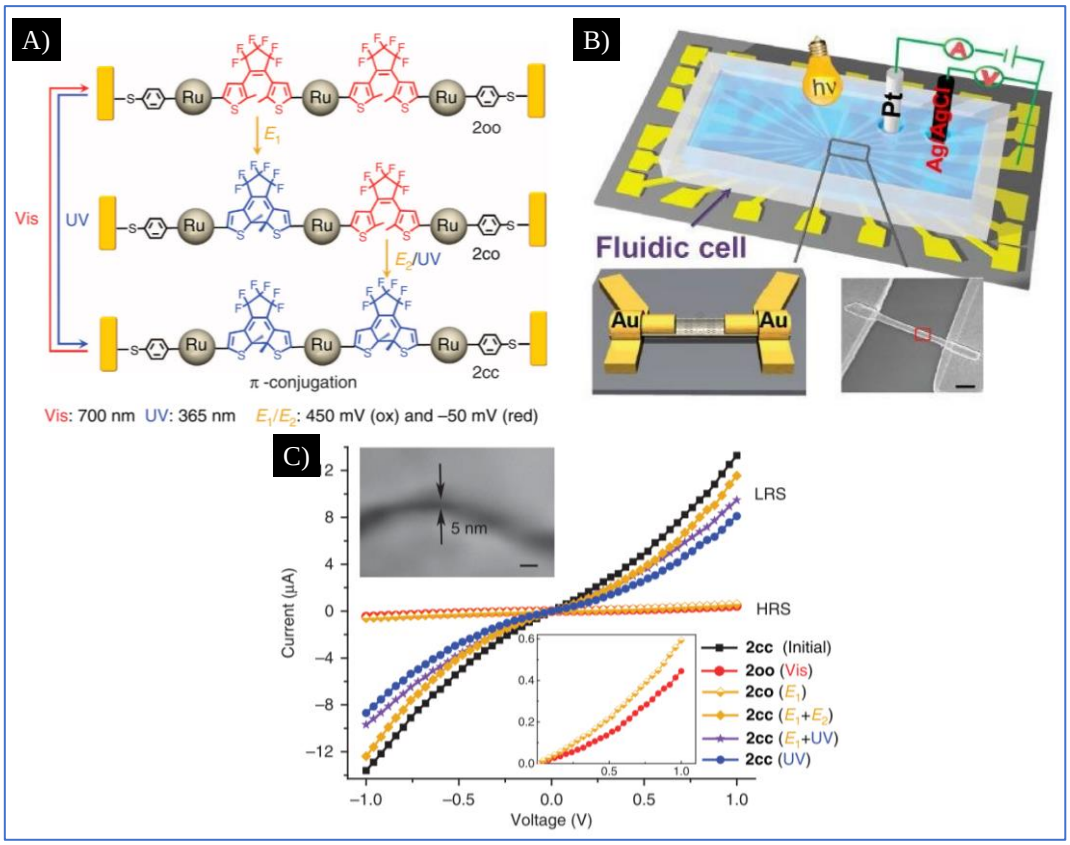


Figure I.27. A) Schéma d'isomérisation du composé utilisé en appliquant des stimuli externes. **B)** Schéma des dispositifs nanogap utilisés. **C)** Courbes *I(V)* obtenues, (noire) état initial isomère 2cc, (bi-couleur jaune-blanche) isomère 2co obtenu après une étape d'électrolyse de l'isomère 2oo à 450mV *vs.* Ag/AgCl pendant 10 min suivi de -50mV pendant 10 min dans CH_2Cl_2, (jaune) isomère 2cc obtenu après deux cycles d'électrolyse de l'isomère 2oo, (violette) isomère 2cc obtenu après un cycle d'électrolyse suivi d'une irradiation à 365nm pendant 30 min de l'isomère 2oo. Adaptée de la référence[100].

Enfin, ce composé est un candidat idéal pour explorer la photo-/électro-commutation dans les jonctions moléculaires. Par ailleurs, il est probable que cette étude des jonctions moléculaires incorporant plus d'une unité photochrome ait également exploitée le régime *hopping*. Toutefois, ceci n'a pas été abordé par les auteurs et les rapports ON/OFF de la conductance obtenus pour ce composé sont faibles (entre 10 et 20).

Bakkar et al.[101] ont proposé un système multicouches de polymères de coordination incorporant un noyau photochrome DHP (dimethyldihydropyrene). La méthode LbL (décrite ci-dessus, dans la sous-section 1.2) a été utilisée pour générer les films, où les épaisseurs ont été contrôlées, sur des substrats d'ITO pour donner des multicouches de ITO/(Zn-tpy-DHP-tpy)$_n$ (n= nombre de couches) (figure I.28A).

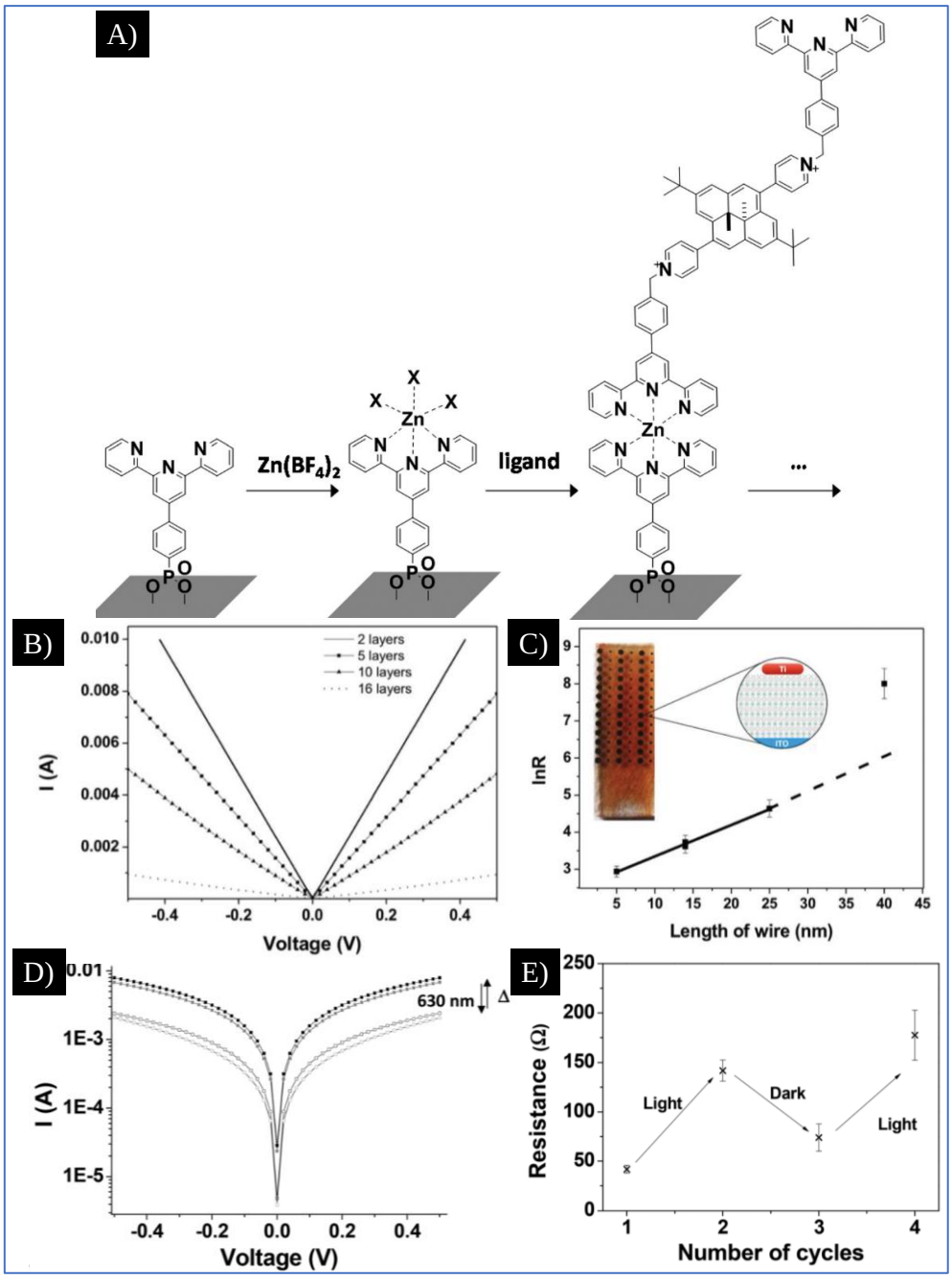


Figure I.28. A) Schéma illustrant le greffage par la méthode LbL d'un film $(Zn\text{-}tpy\text{-}DHP\text{-}tpy)_n$ sur la surface ITO. **B)** Courbes *I(V)* des jonctions multicouches ITO/$(Zn\text{-}tpy\text{-}DHP\text{-}tpy)_n$/Ti avec un nombre croissant de couches (n= 2, 5, 10 et 16). **C)** Ln*R*(n) enregistré à +0.5V. Encart : schéma montrant la *top* électrode Ti de 200nm d'épaisseur sur ITO/$(Zn\text{-}tpy\text{-}DHP\text{-}tpy)$. **D)** Courbes *I(V)* de la couche ITO/$(Zn\text{-}tpy\text{-}DHP\text{-}tpy)_5$/Ti (carré plein) avant et (carré vide) après irradiation avec la lumière visible. La réversibilité a été vérifiée par chauffage. **E)** Cycles de la conductance à +0.5 V pour ITO/$(Zn\text{-}tpy\text{-}DHP\text{-}tpy)_5$/Ti. Tirée de la référence[101].

Après, 200nm de Ti ont été déposés sur la surface organique comme *bottom* électrode par évaporation par faisceau électronique. Ensuite, Des courbes *I(V)* des jonctions ITO/$(Zn\text{-}tpy\text{-}DHP\text{-}tpy)_n$/Ti formées des nombres variés de couches ont été effectuées. Il a été constaté que le courant enregistré a diminué avec le nombre de couches n (I.28B). La figure I.28C illustre la courbe de la résistance moyenne du film enregistrée en fonction du nombre de

couches n. Cette courbe a montré que le facteur d'atténuation β a été estimée d'être 0.0085 ± 0.0004 $Å^{-1}$. Cette valeur de β est très faible et par conséquent, le mécanisme de transport *hopping* a été proposé comme le mécanisme de transport dominant entre les unités DHP voisines formant le film moléculaire (I.28C). Ensuite, le processus de photo-commutation réversible a été observé dans les jonctions ITO/(Zn-tpy-DHP-tpy)$_5$/Ti en utilisant la lumière et la chaleur comme stimuli externes (I.28D) et après illumination de la lumière visible, la conductance de la jonction a diminué d'au moins cinq fois. De plus, il a été possible de réaliser au moins quatre cycles d'éclairage en préservant les caractéristiques électriques (I.28E).

Pour résumer, ce système d'assemblage multicouche de polymère de coordination fournit une alternative prometteuse pour la recherche des propriétés électriques et optiques des matériaux photochromes, ainsi qu'une nouvelle plateforme pour la fabrication de dispositifs moléculaires photo-actifs. Cependant, et malgré que le transport dominant est le *hopping*, permettant une signature moléculaire plus forte sur le transport[81,85–88], les rapports ON/OFF obtenus ici sont très faibles (moins de 5).

Un système similaire sera étudié au cours de cette thèse en utilisant une pointe C-AFM comme *top* électrode. D'autres modifications seront faites afin d'améliorer les rapports ON/OFF. Les détails de ce système seront donnés dans le chapitre III.

Conclusion du chapitre I

Dans ce chapitre, nous avons introduit le phénomène photochromisme, passant par l'utilisation de la chimie supramoléculaire afin d'organiser les molécules sur surface. Après, plusieurs études de l'organisation et de la photo-commutation utilisant des photochromes ont été décrits avec pour focal les dérivés d'azobenzène et de diaryléthène à l'interface l/s. Ensuite et dans le but de fabriquer des jonctions moléculaires, plusieurs aspects ont été introduits : des brefs résumés de quelques méthodes de greffage moléculaires sur surface, ainsi que quelques méthodes de fabrication des jonctions. Ensuite, plusieurs études utilisant des photochromes comme des blocs de constructions au sein des jonctions exploitant la photo-commutation de ces entités ont été présentées.

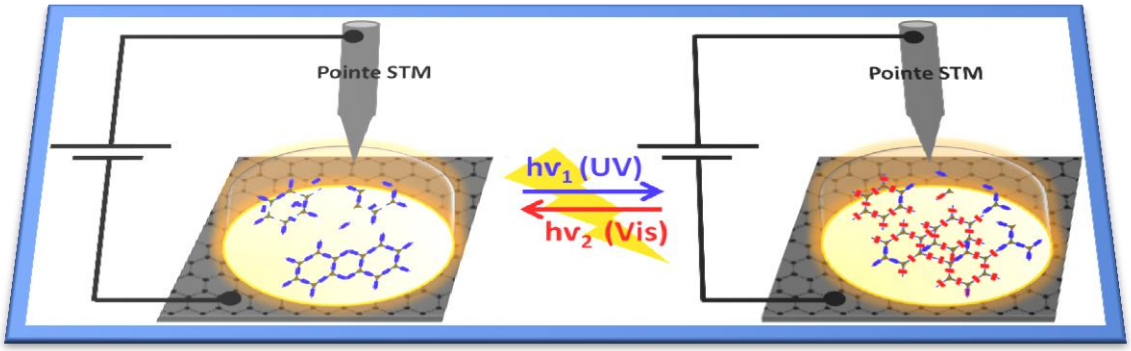
Toutes les études présentées dans ce chapitre montrent que la mise en évidence du processus de la photo-commutation des photochromes sur surface reste un défi. De

nombreuses approches existent, chacune avec ses avantages et ses points faibles, afin d'avoir des systèmes performants en termes de réversibilité, de taux et de rapidité de conversion.

Toutefois, ces travaux exposés au sein de ce chapitre sont essentiels pour comprendre les différents résultats obtenus pendant ce travail de doctorat. En effet, au cours de cette thèse, l'adsorption et l'organisation des molécules photochromes sur surface, ainsi que leurs réponses à des stimuli externes seront étudiées : un dérivé AZO et un dérivé DAE seront analysés en utilisant le STM à l'interface l/s comme méthode de caractérisation (chapitre II). Par ailleurs, nous avons dénommé cette partie « configuration horizontale ». De plus, des jonctions moléculaires formées par une centaine de molécules en utilisant une pointe de C-AFM comme *top* électrode seront également étudiées : Des couches moléculaires incorporant des entités photochromes de 2 à 25nm d'épaisseur seront déposées par réduction *in situ* du sel de diazonium ou par la méthode LbL, tandis que les *bottom* électrodes seront déposées par évaporation de 40nm d'Au sur des substrats de silicium. De nombreuses approches seront utilisées. Les jonctions moléculaires formées par un seul composant (chapitre III, partie 1), par des polymères de coordination (chapitre III, partie2) et enfin par deux composants (chapitre IV) seront étudiées. Par ailleurs, nous avons dénommé cette partie : « configuration verticale ».

L'intérêt de la sélection de ces systèmes sera présenté en détail dans l'introduction de chaque chapitre. Ce faisant, nous espérons obtenir un large aperçu des nombreux paramètres qui peuvent avoir un impact sur l'organisation et/ou la photo-commutation et/ou le transport dans les auto-assemblages (« configuration horizontale ») et/ou les jonctions moléculaires (« configuration verticale ») incorporant les dérivés photochromes utilisés. Ensuite, nous allons utiliser ces informations pour améliorer, si possible, les propriétés obtenues. Plusieurs questions scientifiques seront énumérées dans l'introduction de chaque chapitre et nous prévoyons de répondre à certaines d'entre-elles. Des conclusions seront fournies à la fin de chaque chapitre résumant et critiquant les résultats obtenus.

Chapitre II. Auto-assemblage et commutation de molécules photochromes à l'interface liquide/solide : « configuration horizontale »



Introduction générale et objectifs du chapitre II

La plupart des recherches sur la photo-réponse des molécules photochromes assemblées sur les surfaces ont été réalisées dans les conditions d'ultravide[102][22–24,103–106]. Dans ces conditions, de nombreuses études ont mis au jour des apparences distinctes sur les images STM obtenues pour les différents isomères de composés photochromes employés suite à leur exposition à la lumière[31,35,107–115]. La hauteur apparente mesurée des réseaux formés à partir des images STM offre des informations directes sur la forme des molécules. Ainsi, des données concernant la commutation géométrique peuvent être recueillies. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, nous allons nous intéresser dans cette thèse en particulier à deux dérivés photochromes d'azobenzène et de diaryléthène, molécules emblématiques de la famille des photochromes organiques qui peuvent, sous l'effet d'une irradiation lumineuse, s'inter-convertir réversiblement entre deux isomères différents (schéma II.1). Dans le cas des azobenzènes, il s'agit d'une isomérisation géométrique Z-E accompagnée d'une variation importante en forme de la molécule, où la totalité de l'isomère TRANS est plan alors que l'isomère CIS n'est pas plan. Dans le cas des diaryléthènes, il s'agit d'une isomérisation électro-cyclique entre des isomères à cycle ouvert ou forme ouverte (FO) et à cycle fermé ou forme fermée (FF). Dans ce cas, la taille des deux isomères reste globalement inchangée et c'est plutôt les propriétés électroniques qui varient entre les deux formes.

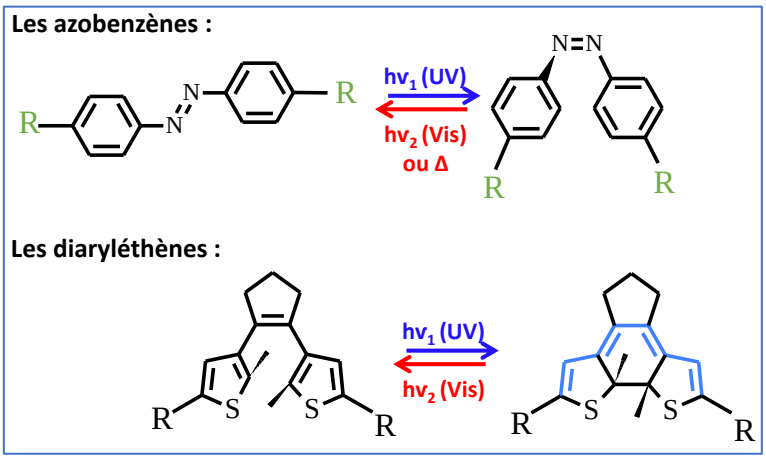


Schéma II.1. Structures moléculaires des unités AZO et DAE.

Dans le cas des dérivés d'azobenzène, la photo-commutation entre les deux isomères CIS et TRANS a été vérifiée à l'échelle d'une seule molécule dans les conditions extrêmes d'ultravide. La figure II.1 montre un exemple des travaux effectués sous vide et à basse température d'un dérivé AZO (le 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-azobenzene dénommé TTB-

azobenzène, II.1A). La photo-commutation peut être observée sur des images à grande échelle (II.1B) ainsi que sur les images à haute résolution (II.1C). Ces images montrent une résolution sub-moléculaire de la photo-commutation où on peut clairement voir la différence entre les deux formes : avant irradiation, les unités AZO sont à plat sur la surface alors qu'après irradiation, on peut visualiser des spots brillants qui sont attribués à une moitié de la molécule qui pointe en dehors du plan initial.

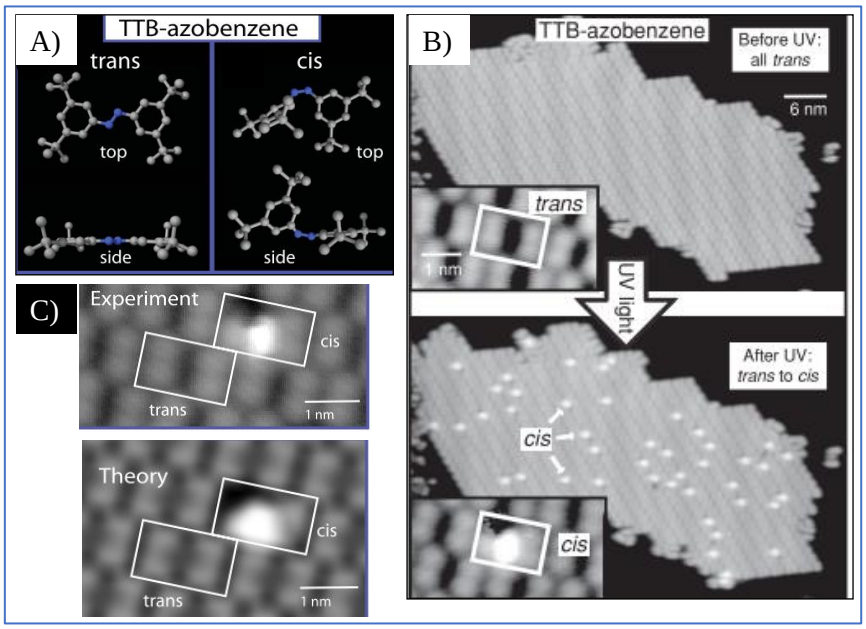


Figure II.1. A) Structures TRANS et CIS des molécules TTB-azobenzène. **B)** Images STM à grande échelle de la photo-isomérisation TRANS-CIS de molécules TTB-azobenzène sur Au (111), suite à une exposition de 3 h d'irradiation UV. **C)** Images STM théorique et expérimentale de molécules TTB-azobenzène comprenant un isomère CIS photo-isomérisé. Adaptée de la référence[24].

Quant à l'interface l/s, des systèmes plus complexes incorporant des unités AZO ont été utilisés pour vérifier des changements généraux de l'organisation des réseaux formés sous effet de la lumière. Et seulement à la suite de cela la photo-commutation des unités azobenzènes a été déduite (plusieurs exemples sont donnés en chapitre I, partie 2).

Dans le cas des dérivés de diaryléthène, quelques études ont également visualisé la photo-commutation des dérivés de DAE à l'interface l/s. Toutefois la résolution sub-moléculaire n'a été que rarement obtenue. La figure II.2 présente un exemple d'une étude qui montre une résolution sub-moléculaire de l'inter-conversion induite par la lumière entre les DAE_{FF} et DAE_{FO}. Dans ce travail, des chaînes alkyles d'ester latérales ont été utilisées comme unités terminales afin de stabiliser l'ordre moléculaire. Après irradiation de l'état initial, où les molécules se trouvent dans leur FO (II.2A), par la lumière UV, l'organisation des molécules a changé pour donner une nouvelle structure (II.2B). Après irradiation de la surface par la lumière visible, les molécules reprennent leur organisation initiale.

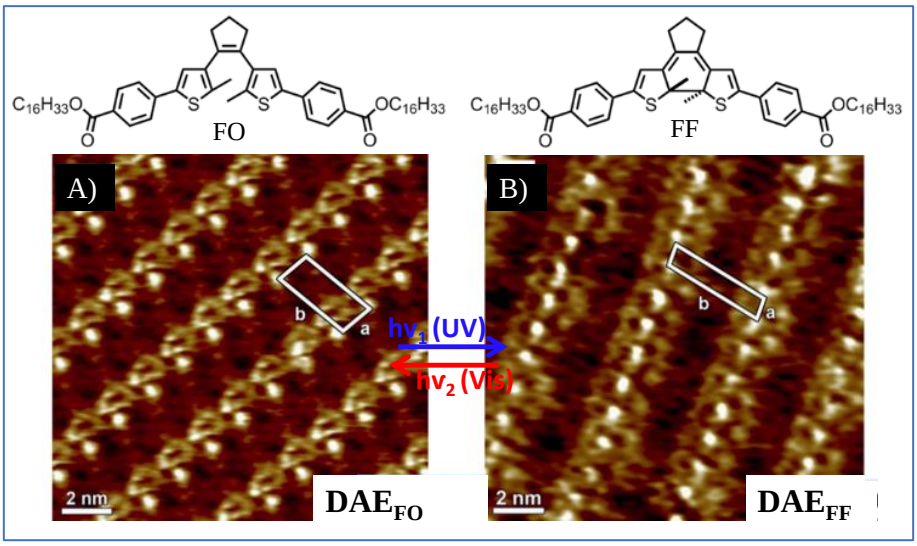


Figure II.2. Structures chimiques et images STM obtenues à l'interface l/s de l'isomère à cycle **A)** ouvert DAE_{FO}, **B)** fermé DAE_{FF}. Tirée de la référence[47].

Un des objectifs de cette thèse est de modifier des surfaces par des molécules photo-actives, de contrôler et de commander leurs organisations. Ce chapitre va faire état de la possibilité de commander à distance une (ou plusieurs) structure(s) supramoléculaire(s) à base de photochromes adsorbés sur une surface d'HOPG. Les conditions entraînant cette structuration des photochromes sur le HOPG seront ainsi détaillées. Tout d'abord, nous porterons notre attention sur l'auto-assemblage de deux systèmes : un dérivé azobenzène et un dérivé diaryléthène déposés par dépôt de goutte à l'interface l/s. Le premier défi à relever concernant ces molécules est de pouvoir les immobiliser en surface de façon robuste. Ensuite, nous nous intéresserons aux modifications de structures pouvant être obtenues, pour chaque système, par l'application des stimuli externes pour commander la surface. Le choix du système, et en particulier des unités terminales du système, c'est-à-dire des unités qui vont promouvoir l'organisation supramoléculaire est très important. En effet, les interactions intermoléculaires entre les molécules doivent être à la fois assez fortes afin d'assurer l'organisation initiale et assez souples pour permettre à l'organisation de s'adapter et de réagir aux stimuli extérieurs. Cela sera donc discuté en détail dans ce qui suit. La résolution sub-moléculaire dans les conditions ambiantes constituera un des objectifs principaux, pour chaque dérivé, tout en utilisant le STM à l'interface l/s et à température ambiante comme méthode de caractérisation.

Quant à l'irradiation, les échantillons seront photo-irradiés avec une lampe au xénon en utilisant des filtres entre la lampe et les échantillons, dont la puissance est de 150mW/cm^2. Ces filtres utilisés étaient centrés à 365nm pour la lumière UV et à 435nm pour la lumière visible. Plus de détails expérimentaux sur le système d'irradiation sont donnés dans les

annexes (partie A) de cette thèse. Afin de faire passer et de visualiser un maximum de molécules d'un isomère à un autre en solution et en surface, les échantillons ont été analysés immédiatement après avoir été exposés à la lumière UV ou Vis (une quinzaine de minutes).

Les deux systèmes (AZO et DAE) seront exposés un par un dans ce chapitre (partie 1 et partie 2, respectivement). Par ailleurs, le design moléculaire est important pour arriver à un système efficace et présentant des propriétés de changements réversibles. Pour cela, nous allons utiliser le modèle bpy-EC-bpy (schéma II.2) : ce modèle comporte deux unités bipyridines terminales (bpy) connectées par le biais d'un espaceur moléculaire central (EC). Ce pont peut être modifié dans le but de donner diverses fonctionnalités aux molécules. Les deux groupements bipyridines sur les deux extrémités vont promouvoir l'organisation supramoléculaire *via* des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont plus faibles que les liaisons covalentes et les liaisons métal-ligand, mais elles sont toutefois plus fortes que les interactions de van der Waals. Cela peut créer des architectures moléculaires à la fois stable et simple à ajuster *via* des stimuli externes. Ces molécules peuvent, par ailleurs, adopter plusieurs conformations. En particulier, les deux bipyridines peuvent se trouver sur le même côté du grand axe de la molécule, et donc la conformation de la molécule est alors cis (schéma II.2A) ou sur les côtés opposés, et donc la conformation de la molécule est alors trans (schéma II.2B).

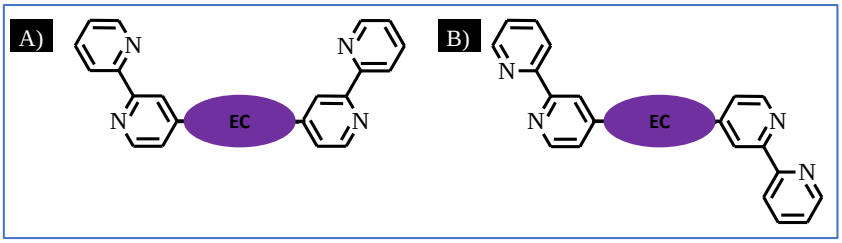


Schéma II.2. Structure moléculaire du type de molécule utilisée **A)** cis(bpy-EC-bpy) et **B)** trans(bpy-EC-bpy). « bpy » désigne bipyridine et « EC » désigne espaceur moléculaire central.

Des études antérieures utilisant deux différents ponts centraux, des unités fluorène (EC= PFP) dans le premier[116] (figure II.3A) et des unités bi-EDOT (EC=PE2P) dans le deuxième[117] (figure II.3B) ont montré : (i) que ce type de molécule (utilisant le modèle bpy-EC-bpy) s'auto-organise sur la surface grâce aux interactions intermoléculaires entre les bipyridines, (ii) qu'un changement de solvant, *i.e.* du phényloctane (milieu que nous considèrerons comme neutre dans la suite) à l'acide 1-heptanoique (induisant une probable protonation des bipyridines, dans la suite nous parlerons de milieu acide), déclenche une transformation de la conformation cis à la conformation trans pour les deux systèmes. On attend donc des transformations similaires sur nos systèmes photochromes.

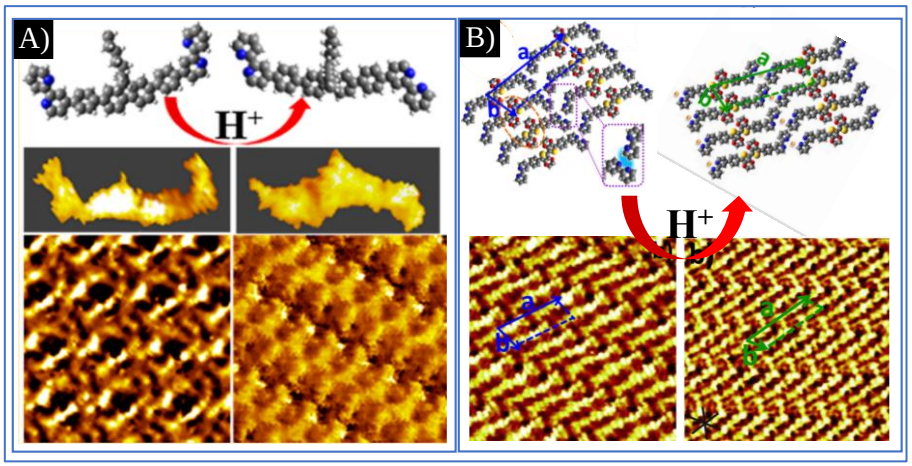


Figure II.3. Images STM à grande échelle à l'interface l/s de l'organisation des molécules **A)** (bpy-PFP-bpy)[116] et **B)** (bpy-PE2P-bpy)[117], avant et après protonation.

La figure II.4 détaille les images STM à haute résolution en milieu neutre, et indique que plusieurs organisations sont également possibles dans ce milieu.

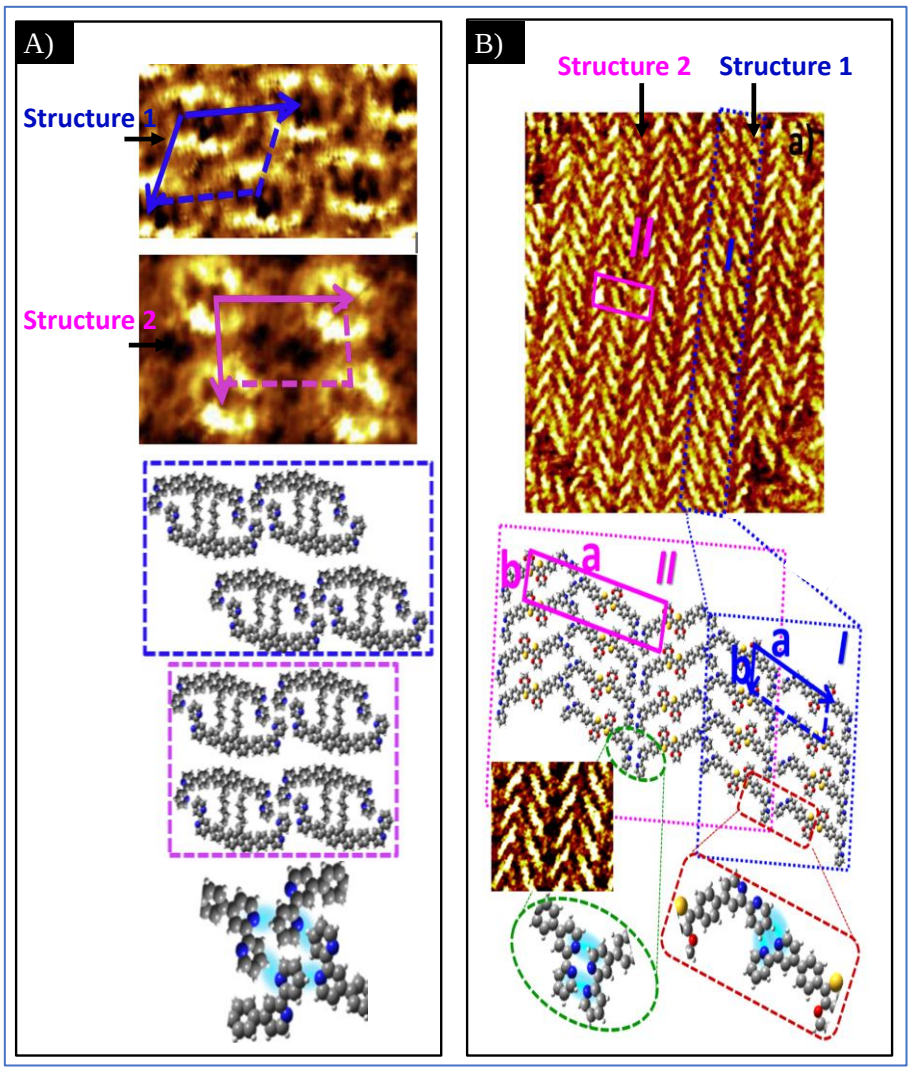


Figure II.4. Images STM à haute résolution à l'interface l/s de la conformation **A)** cis(bpy-PFP-bpy)[116] et **B)** cis(bpy-PE2P-bpy)[117], ainsi que les modèles proposés pour les deux structures observées montrant les interactions intermoléculaires entre les molécules adjacentes.

Par exemple dans le cas où EC= PFP[116] (II.4.A), deux structures ont été observées par STM sur la surface. Ces deux structures sont totalement composées d'un seul isomère de conformation de type cis (les deux bipyridines pointent dans deux directions identiques). Dans le cas où EC= PE2P[117] (II.4.B), deux structures ont également été observées par STM sur la surface, toujours en milieu neutre et sont à nouveau composées d'un seul isomère de conformation de type cis. La figure II.4 montre par ailleurs les modèles moléculaires proposés par les auteurs dans les deux cas pour expliquer les images STM observées.

Enfin, la disposition de deux pyridines l'une par rapport à l'autre au sein de chaque bipyridine conduit à la présence d'autres isomères de conformation. Ceci provient de la rotation du cycle pyridine autour de la liaison C-C (schéma II.3), mais nous n'envisagerons que peu cette possibilité, car elle est difficilement observable par STM. Notons néanmoins que théoriquement l'isomère le plus stable en phase gazeuse est celui où les deux azotes de chaque bipyridine sont en conformation trans l'un par rapport à l'autre, mais que la protonation d'une bipyridine conduit à une forme ou les deux azotes sont en conformation cis[116].

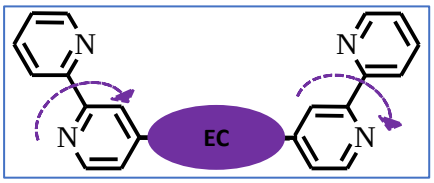


Schéma II.3. Structure moléculaire du type de molécule utilisée (bpy-EC-bpy). Les deux flèches désignent une possibilité de rotation des cycles pyridine dans chaque unité bipyridine autour de la liaison C-C.

Pour résumer, utilisant le modèle (bpy-EC-bpy) et dans les deux systèmes étudiés précédemment (PFP[116] et PE2P[117]), les molécules s'auto-organisent grâce aux interactions intermoléculaires entre les bipyridines. Deux structures 1 et 2 ont été visualisées par STM dans le milieu neutre pour chaque système. Dans les deux structures les deux bipyridines sont en conformation cis l'une par rapport à l'autre vis à vis du pont espaceur. De plus, l'organisation supramoléculaire de ces systèmes peut être contrôlée par le pH en utilisant un solvant acide (en protonant probablement les groupes bipyridines[116,117]. Le passage en milieu acide conduit à une réorganisation multi-échelle de la structure supramoléculaire et des molécules avec en particulier les deux bipyridines de chaque molécule qui adoptent une conformation trans.

Dans les deux parties de ce chapitre, les molécules utilisées (synthétisée par Dr. Denis Frath un ancien post-doctorant de notre équipe) seront constituées des mêmes groupements terminaux bipyridine connectés par un pont central dérivé d'azobenzène ou de diaryléthène

(partie 1 et partie 2, respectivement). La combinaison de ces deux entités laisse envisager une modification de l'organisation sur surface par deux stimuli : la lumière et le pH et par conséquent les molécules bpy-AZO/DAE-bpy peuvent potentiellement prendre diverses formes :

- En fonction de l'orientation relative des deux unités bipyridines, le système peut être soit dans une conformation de type cis ou trans (schéma II.4).
- Les unités centrales présentent l'opportunité d'opter pour deux différentes configurations pour chaque photochrome. Elles seront définies dans ce qui suit comme CIS ou TRANS pour le dérivé azobenzène, afin de les distinguer des isomères de conformation des bipyridines (cis et trans), et FO et FF pour le dérivé diaryléthène (schéma II.4).

La configuration TRANS ou FO est entendue comme l'état initial le plus stable, alors que la configuration CIS ou FF sera produite par l'irradiation de la lumière UV.

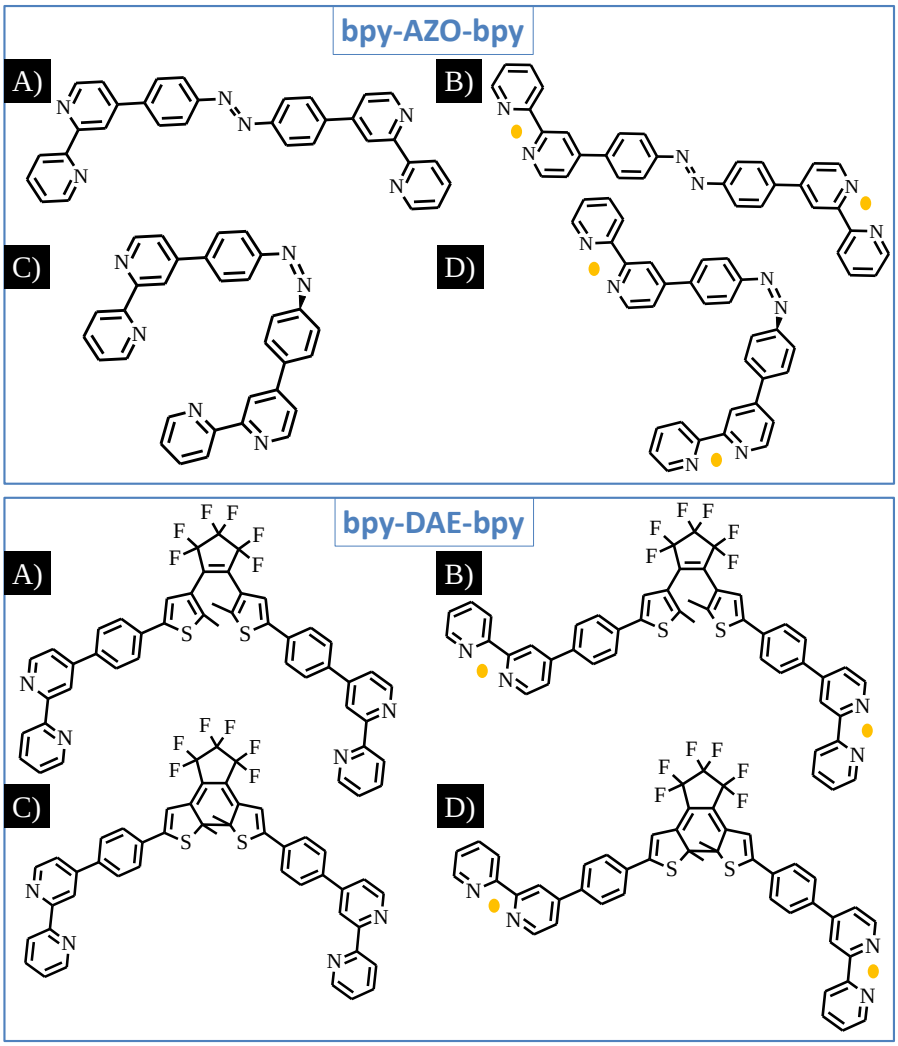


Schéma II.4. Structures des molécules **A)** cis(bpy-AZO$_{TRANS}$/DAE$_{FO}$-bpy) **B)** trans(bpy-AZO$_{TRANS}$/DAE$_{FO}$-bpy) **C)** cis(bpy-AZO$_{CIS}$/DAE$_{FF}$-bpy) **D)** trans(bpy-AZO$_{CIS}$/DAE$_{FF}$-bpy).

Pour ce faire, les auto-organisations sur la surface et leurs modifications résultantes de l'isomérisation moléculaire ont été analysées et mises en comparaison avec deux systèmes récemment étudiés[116,117] en utilisant le même type de molécules bpy-EC-bpy. Ainsi, nous souhaitons voir :

- Si les ligands bpy-AZO-bpy et bpy-DAE-bpy peuvent s'auto-organiser à la surface et si leurs organisations se modifient par protonation ou changement de solvant.
- Si les propriétés photochromes des unités centrales peuvent être perceptibles, et si les isomères photo-induits restent à plat en surface ou adaptent une forme tridimensionnelle à l'interface l/s.
- Si finalement les nouveaux systèmes bpy-AZO-bpy et bpy-DAE-bpy présentent de nouvelles propriétés multi-commutables contrôlables par différents stimuli.

Partie 1. Étude de la commutation du système bpy-AZO-bpy

1. Commutation en solution

La photo-commutation des molécules a d'abord été vérifiée en solution par la spectroscopie d'absorption UV-visible. La figure II.5 présente les spectres obtenus en mesurant l'absorption d'une solution contenant les molécules bpy-AZO_{TRANS}-bpy dans le DMF (de concentration 2.10^{-5} $mol.L^{-1}$). Le DMF a été utilisé aussi comme une solution de référence. La commutation entre les configurations moléculaires TRANS et CIS peut être générée par la lumière UV à 365nm. Et elle peut être effectuée de manière réversible (retour de la forme CIS vers la forme TRANS) au début de la plage visible (435nm). Cependant, les deux isomères TRANS et CIS absorbent très peu la lumière au-dessus de 400nm et par conséquent l'évolution de couleur entre les deux formes a été peu remarquée.

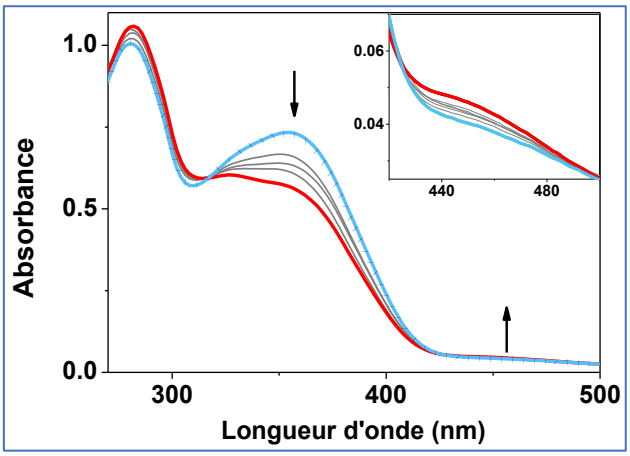


Figure II.5. Les spectres d'absorption du système bpy-AZO-bpy de la solution initiale, après irradiation avec la lumière UV (15 minutes, λ_{irrad}= 365nm) et après irradiation de la lumière Visible (1 minute, $\lambda_{irrad=}$ 435nm) sont

indiqués par les couleurs bleu, rouge et noir, respectivement. C= 2.10^{-5}mol.L^{-1} dans le DMF. L'encart en haut à droite montre un zoom des courbes entre 410nm et 500nm.

On note sur la figure II.5 les changements spectraux d'absorption au cours de l'irradiation lumineuse de la solution de DMF contenant le composé bpy-AZO_{TRANS}-bpy. Des études antérieures[36,118] permettent d'attribuer l'ensemble des bandes aux diverses transitions électroniques. Partant de l'état initial avant toute irradiation (courbe bleue), le spectre d'absorption présente des bandes d'absorption à 280nm et à 358nm qui sont attribuées à la transition π-π* des groupements bipyridine et azobenzène, respectivement. Les changements après quelques minutes d'irradiation sous lumière UV (courbe rouge), bien que faibles et peu spectaculaires, sont cohérents avec ceux qui sont observés par d'autres équipes étudiant l'isomérisation TRANS-CIS des groupes AZO (un exemple est donné sur la figure II.6)[36]. En effet et comme le montre la figure II.5, après l'irradiation par la lumière UV (courbe rouge), les spectres d'absorption montrent une diminution importante de la transition π-π* (centrée à 358nm) ainsi qu'un point isobestique à 316nm. Ceci est indicatif d'un processus de photo-isomérisation TRANS-CIS où l'état photo-stationnaire est atteint dans la quinzaine de minutes d'irradiation[118]. Cependant, l'augmentation de la bande d'absorption n-π* interdite dans la configuration TRANS[119] (centrée à 455nm) n'est pas clairement visible.

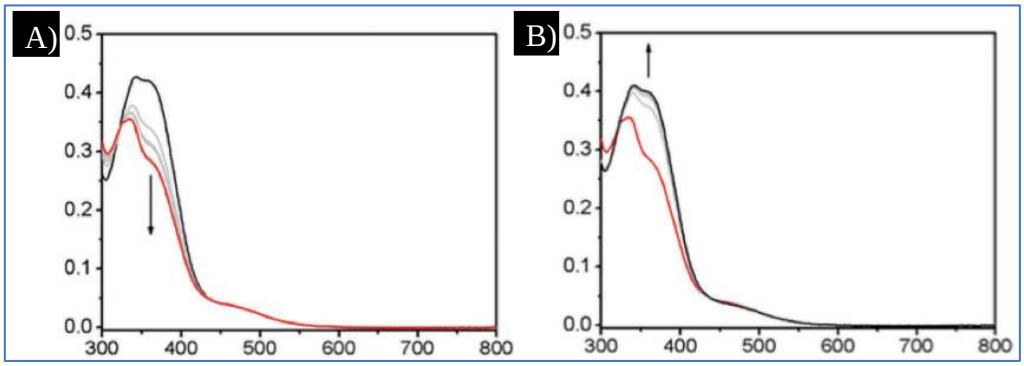


Figure II.6. Etudes cinétiques du processus de photo-isomérisation du $[TRANS\text{-}AZO\text{-}bistpy(Co)]_n$ dans le DMF (10^{-5} $molL^{-1}$) réalisées par spectrophotométrie UV–vis. **A)** Photo-isomérisation TRANS-CIS lors d'une irradiation à 365nm. Les spectres ont été enregistrés entre 0 (noire) et 180 s (rouge) d'exposition à la lumière. **B)** Isomérisation inverse CIS-TRANS obtenue par irradiation avec une LED à 455nm. Les spectres UV-visible ont été enregistrés entre 0 (rouge) et 180s (noire) d'exposition à la lumière. Les flèches noires indiquent la variation d'absorbance au cours du temps de photo-irradiation. Tirée de la référence[36].

Ensuite, la solution a été irradiée par la lumière visible. Une récupération complète des caractéristiques spectrales initiales a été perceptible (courbe noire, figure II.5). Cela confirme la réversibilité de l'isomérisation du bpy-AZO-bpy, qui est un comportement typique des composés à base d'azobenzène.

Ces résultats sont en accord avec la littérature et confirment que le dérivé AZO utilisé ici photo-commute réversiblement en solution.

2. Organisation sur surface dans deux milieux différents

2.1. Organisation des bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy dans un milieu neutre

Pour l'auto-assemblage de la molécule bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy sur le HOPG, des solutions de concentration comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} mol.L^{-1} dans le 1-octanol ont été préparées. Une goutte de 10 µL de cette solution est déposée sur le HOPG préalablement exfolié (surface d'environ 1x1 cm^2). Les assemblages sont ensuite caractérisés par STM à l'interface 1-octanol/HOPG et à température ambiante. L'image à grande échelle de la figure II.7 montre que les molécules bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy s'auto-organisent spontanément sur la surface d'HOPG, que la surface est entièrement recouverte par les molécules et que la taille des domaines dépasse les 100x100nm^2. Les molécules forment une structure de lignes droites, parallèles, bidimensionnelles, hautement ordonnées, claires et séparées par des lignes plus sombres. Une description plus détaillée ainsi qu'une comparaison entre cette organisation et d'autres obtenues utilisant le même type de molécules bpy-EC-bpy seront présentées plus tard dans ce chapitre.

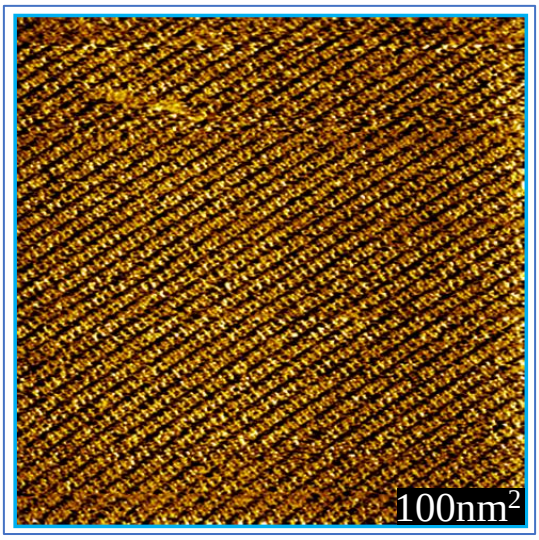


Figure II.7. Image STM à grande échelle 100x100nm^2 de l'organisation des molécules bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy dans un milieu neutre. Les paramètres STM sont : $I_{t=}$ 45 à 50pA, U= -0.4V, les conditions sont : l'interface (1-octanol)/(HOPG), T_{amb}.

2.2. Organisation des bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy dans un milieu acide

Pour étudier les effets du pH, des solutions contenant les molécules bpy-AZO-bpy de concentration comprises entre 10^{-3} et 10^{-6} mol.L^{-1} dans l'acide 1-heptanoïque ont été préparées. Une goutte de 10 µL de cette solution est déposée sur le HOPG préalablement exfolié. Les assemblages sont ensuite caractérisés par STM à l'interface 1-heptanoïque/HOPG et à température ambiante. Les images à grande échelle de la figure II.8A et II.8B montrent

que la surface est à nouveau organisée et entièrement recouverte par les molécules dans le milieu acide, et la taille des domaines dépassent toujours les 100nm. Les molécules forment cette fois-ci une structure en zigzag supramoléculaire bidimensionnelle hautement ordonnée (II.8B), et qui est différente à celle vue précédemment dans le milieu non acide. Cela montre un effet direct de la protonation du système.

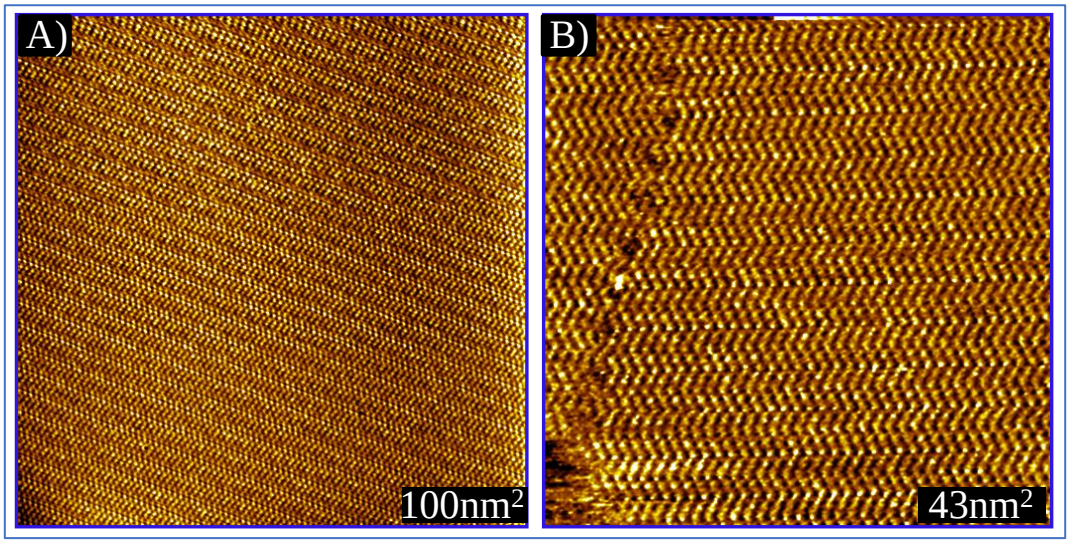


Figure II.8. Images STM à grande échelle de l'organisation des molécules bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy dans un milieu acide **A)** 100x100nm^2 et **B)** 43x43nm^2. Pour les deux images, les paramètres STM sont : $I_{t=}$ 12 à 20pA, U= -0.45 à -0.5V, les conditions sont : l'interface (1-heptanoïque acide)/(HOPG), T_{amb}.

Discussion :

La figure II.9 montre les images à haute résolution obtenues par STM de l'organisation des molécules bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy en milieu acide (figure II.9A) et neutre (figure II.9B). Les deux images montrent clairement deux organisations supramoléculaires différentes.

Commençons par le milieu acide (II.9A), on peut bien observer un agencement supramoléculaire en zigzag. Les images à haute résolution montrent les différentes parties de chaque molécule. Chacune d'entre-elles est visible sous la forme de la lettre Z. Nous associons les deux côtés de la lettre Z aux deux unités bipyridines, alors que nous associons le centre à l'unité AZO. Et par conséquent les deux entités bipyridine au sein de chaque molécule sont orientées dans des directions opposées par rapport à l'espaceur AZO central. L'orientation relative des deux bipyridines terminales est donc en conformation trans. Ceci rejoint les observations sur les molécules (bpy-PFP-bpy)[116] et (bpy-PE2P-bpy)[117], qui dans le même milieu acide adoptaient également une conformation identique.

En milieu neutre (II.9B), la structure supramoléculaire est très différente. Elle est formée de lignes. Chaque molécule dans une ligne est composée d'un lobe brillant disposé en

forme rectangulaire avec deux tâches un peu sombres sur les deux côtés. Par comparaison aux dimensions de la molécule (2.6nm de longueur), le lobe brillant est attribué au pont central d'azobenzène, et les zones sombres sur les deux côtés aux bipyridines qui sont donc difficile à visualiser. Leur orientation relative est donc plus difficile à déterminer sans ambiguïté. Néanmoins, en prenant en compte d'une part, les deux systèmes déjà étudiés utilisant les mêmes unités terminales bipyridine (qui sont présentés en détail dans l'introduction de ce chapitre) et d'autre part les images expérimentales obtenues par le STM et les importantes modifications induites par le solvant, nous proposons que chaque molécule adopte une conformation cis.

Par ailleurs, il faut souligner le fait qu'à partir de la bande linéaire et des organisations en zigzag, les unités centrales d'azobenzène ne sont pas affectées et restent bien stables et à plat sur la surface dans la configuration TRANS, bien que les deux bipyridines changent de conformation. Notons également qu'aucune molécule liée au solvant n'est observée à l'intérieur des deux réseaux obtenus.

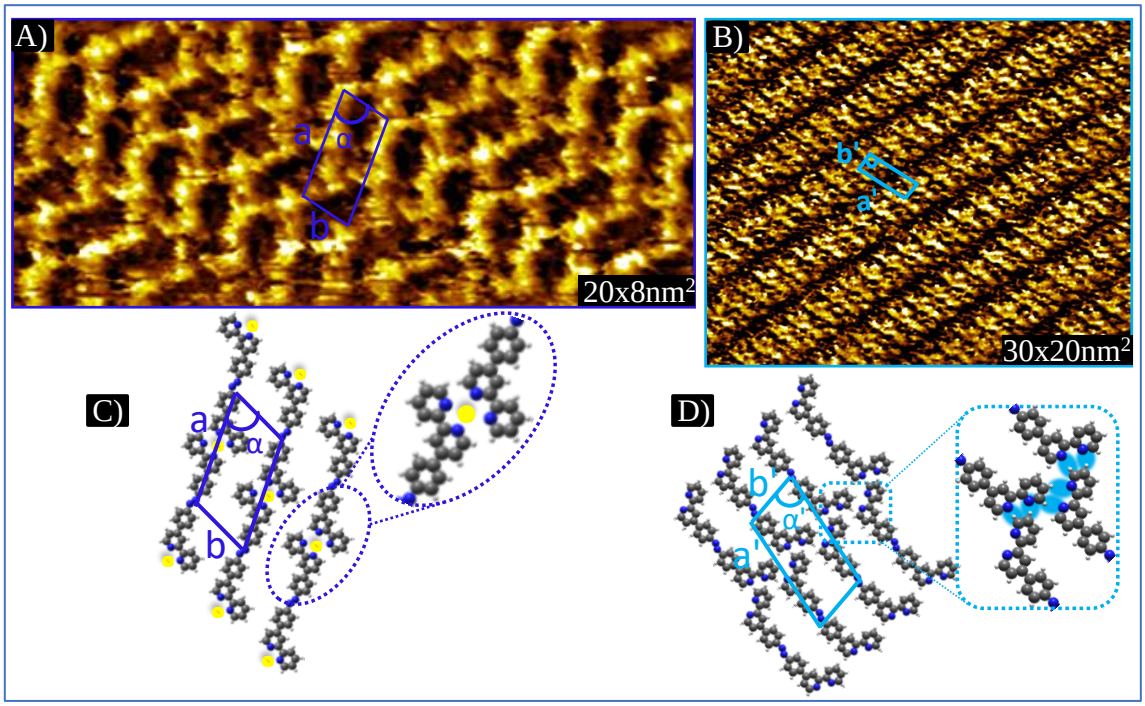


Figure II.9. Images STM à haute résolution de l'organisation des molécules **A)** trans(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) 20x8nm^2, $I_{t=}$ 12 à 20pA, U= -0.45 à 0.5V. **B)** cis(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) 30x20nm^2, I_t= 45 à 50pA, U= -0.4V. La figure montre également des modèles proposés de la structure en **C)** zigzag et **D)** ligne, montrant les interactions intermoléculaires entre les molécules adjacentes. Les conditions sont : l'interface (1-heptanoïque acide)/ (HOPG) pour l'image dans **A**, et (1-octanol)/(HOPG) pour l'image dans **B**, T_{amb}.

En comparaison avec les dimensions des deux états de la molécule, des mailles élémentaires des deux assemblages, contenant une molécule de bpy-AZO-bpy pour chacun, peuvent être construites. Chaque maille forme un parallélogramme et est superposée en bleu

foncé pour le milieu acide et en bleu clair pour le milieu neutre sur les figures II.9A et II.9B, respectivement. Les paramètres mesurés sont a= 3.5nm, b= 1.2nm, avec un angle α= 65° et a'= 3.5nm, b'= 1.2nm, avec un angle α'= 80° pour le milieu acide et neutre, respectivement.

Il est intéressant de noter que le paramètre b de la maille élémentaire est d'environ 1.2nm pour les deux conformations cis et trans. Cette valeur trouvée est la même dans le cas où le EC= PE2P[117]. Cela invite à penser que la séparation inter-chaîne entre les deux molécules adjacentes dans la même ligne est indépendante des unités centrales et est en fait fixée par l'interaction bipyridine-bipyridine terminale. Contrairement à la forte interaction EDOT-EDOT dans le système bpy-PE2P-bpy, la valeur b de 1.2nm dans le système bpy-AZO-bpy nous permet d'estimer que la séparation latérale des unités azobenzène adjacentes est suffisamment grande pour garantir qu'il n'y a pas d'interactions moléculaires possibles entre les azobenzènes. En effet, selon des calculs théoriques de la structure d'équilibre d'un dimère d'azobenzène et qui ont été faits sur l'énergie d'interaction entre deux molécules d'azobenzène adjacentes en fonction de la distance interatomique N−N, et en tenant compte des interactions intermoléculaires faibles, la distance intermoléculaire entre les centres des anneaux phényles des azobenzènes voisins constituant le dimère est d'environ 0.66nm[120], la même distance obtenue expérimentalement par STM est de 0.8nm[120]. Par conséquent, notre valeur de 1.2nm est suffisamment grande pour estimer que dans les deux organisations, les unités AZO restent exemptes d'interactions intermoléculaires.

Dans la figure II.9C, nous suggérons un modèle moléculaire de l'organisation des molécules trans(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) sur la surface. En effet, les molécules s'assemblent côte à côte de façon parallèle en formant des organisations en zigzag bidimensionnelles à la surface. Les molécules adjacentes sont stabilisées par le biais des liaisons hydrogène de type N···H−N quadruples autour des bipyridines protonées, comme indiqué dans les cercles en bleu foncé sur la figure II.9C. Les hydrogènes impliqués, qui ne peuvent pas être visualisés sur l'image STM, proviennent probablement du solvant acide utilisé.

Un modèle moléculaire de l'isomère cis(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) est également suggéré sur la figure II.9D. Les molécules de chaque ligne forment des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N···H−C avec les molécules adjacentes des lignes voisines. Effectivement, ces liaisons sont assurées par les deux bipyridines terminales présentent dans chaque molécule de chaque ligne. Chaque unité bipyridine interfère avec deux molécules adjacentes par quatre liaisons hydrogène de type N···H−C, comme indiqué par l'ombrage bleu clair (encadré à droite de la figure II.9D).

Il est important de mentionner que les hydrogènes impliqués dans le milieu acide pour l'isomère trans(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) forment des liaisons plus fortes que celles formées avec l'isomère cis(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) dans le milieu non acide.

Pour résumer, les liaisons d'hydrogène intermoléculaires entre les bipyridines terminales des bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy ainsi que les interactions molécule-HOPG faibles de van der Waals, stabilisent les molécules en surface et permettent à celles-ci de s'organiser en vaste domaines auto-assemblés. Nous avons étudié l'effet du pH sur l'organisation de ces molécules en surface et nous avons montré que celle-ci peut être modifiée par ce stimulus extérieur : elle peut être en ligne parallèle ou en zigzag pour le milieu neutre et acide, respectivement. Cependant, les unités azobenzènes sont restées stables dans la configuration TRANS alors que les deux bipyridines ont changé de conformation sous effet de la protonation. Il est également important de mentionner qu'il n'y a pas d'interaction intermoléculaire directe entre les parties centrales des molécules adjacentes avant et après protonation. En effet, les unités sont suffisamment loin pour éviter toutes interactions entre elles (b= 1.2nm pour les deux cas)

Le STM sera employé dans ce qui suit pour caractériser et imager l'auto-assemblage et la variation des structures obtenues par un deuxième stimulus qui est la lumière. Toutefois, dans le milieu protoné les interactions entres les molécules sont plus fortes que dans le milieu non protoné. Cela peut jouer un rôle crucial sur les effets de l'irradiation sur les organisations.

3. Photo-commutation sur surface dans deux milieux différents

3.1. Organisation des bpy-AZO-bpy après irradiation UV dans un milieu neutre

Pour étudier les photo-effets de la lumière UV sur le système bpy-AZO-bpy dans un milieu neutre, les molécules ont été organisées, d'abord à l'interface 1-octanol/HOPG comme décrit ci-dessus et ensuite, la surface a été irradiée par la lumière UV en utilisant la source lumineuse décrite dans l'introduction de ce chapitre (et dans les annexes, partie A). La figure II.10 montre des images obtenues avant et après irradiation. Comme nous l'avons démontré précédemment, les molécules s'organisent à l'interface 1-octanol/HOPG en formant des lignes droites et parallèles et elles adoptent la conformation cis et la configuration TRANS (figure II.10A). Après la quinzaine de minutes d'irradiation avec la lumière UV, l'image de la figure II.10B a été obtenue et elle montre que divers domaines formés par les molécules sont désormais perceptibles. Un premier résultat important est ainsi obtenu : la photo-conversion des molécules de l'isomère cis(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) peut être visualisée dans nos conditions expérimentales (température ambiante, interface l/s). La nouvelle surface n'est plus

entièrement couverte et plusieurs molécules ont été désorbées de la surface lors du processus d'irradiation, et d'autres molécules ont formées des domaines séparés comme on peut l'observer dans l'image de la figure II.10B. Des spots « lumineux » sont visibles *a contrario* de la structure plane des lignes dans la figure II.10A. Ces spots peuvent être attribués aux unités d'azobenzène sous leur forme CIS comme cela a été montré dans plusieurs travaux dans les conditions de l'ultravide[23,24]. Cependant, l'image montre aussi des structures de lignes qui peuvent être attribuées à des molécules où certaines unités AZO ont conservé la forme TRANS et n'ont donc pas subi de photo-conversion.

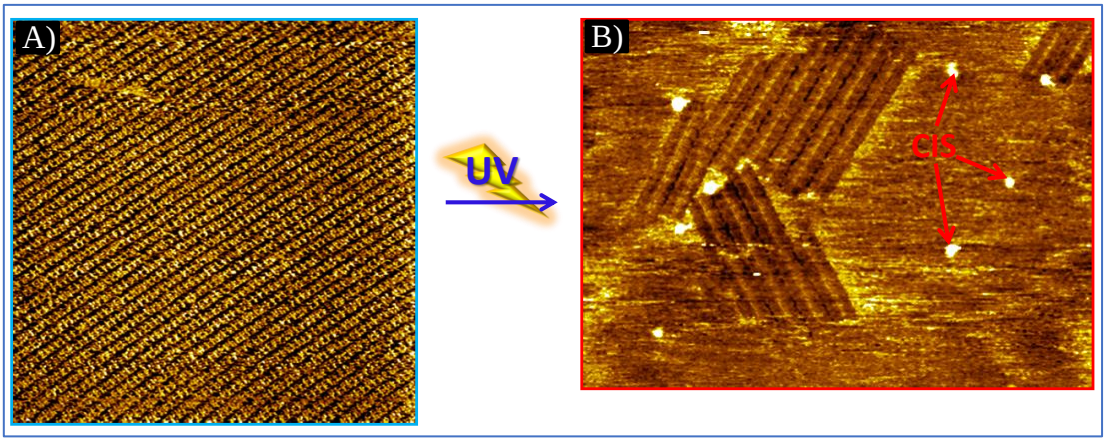


Figure II.10. Images STM à grande échelle de l'organisation des molécules cis(bpy-AZO-bpy) **A)** initialement et avant toute irradiation 100x100nm^2, I_t= 45 à 50pA, U= -0.4V, et **B)** après irradiation avec la lumière UV à une longueur d'onde de 365nm, 99x72nm^2, I_t= 50 pA, U= -0.35V. Les conditions pour les deux images sont : l'interface (1-octanol)/(HOPG), T_{amb}.

L'organisation du système cis(bpy-AZO$_{TRANS}$-bpy) dans un milieu neutre est assurée par des liaisons hydrogène faibles de type N···H−C. Il est donc possible que ces liaisons ne soient pas assez fortes pour maintenir l'organisation après irradiation. De plus, les unités AZO sont libres de toute interaction intermoléculaire, par conséquent elles ont plus de chance de subir une commutation. En effet, une fois que quelques unités ont commutés localement, cela peut affaiblir l'organisation entre les groupes bipyridines qui forment ces unités et qui sont initialement accrochés les uns aux autres *via* des interactions supramoléculaires en surface. Cela peut par conséquent générer des clusters de ces molécules ayant commutées. De plus, si la quantité des molécules commutées est élevée, cela peut affaiblir davantage les interactions entre les lignes, et la totalité des molécules qui les forment peuvent facilement passer en solution surnageant. Par conséquent un réseau où la surface est non totalement couverte pourrait être facilement obtenu comme on peut voir sur l'image de la figure II.10B.

Par ailleurs, il est logique que les spots soient localisés sur les frontières des domaines ou bien sur des zones où il n'y a pas une organisation de lignes formée par plusieurs

molécules. En effet, ces molécules sont avantagées pour subir une photo-commutation puisqu'un seul groupe bipyridine de chacune d'entre-elles est liée à une autre bipyridine, alors que les molécules à l'intérieur des domaines de lignes sont associées par leurs deux groupements bipyridines aux molécules voisines, *via* des interactions supramoléculaires en surface.

Pour résumer, une organisation en surface des molécules, dont certaines ont été photo-commutées de TRANS à CIS continue à être observée. Les spots tridimensionnels brillants et les auto-assemblages bidimensionnels sombres observés par STM à l'interface l/s et à température ambiante pour le système cis(bpy-AZO-bpy) correspondent raisonnablement à la commutation géométrique CIS-TRANS des divers dérivés azobenzène observés habituellement dans les conditions extrêmes d'ultravide[23,24]. Cependant, dans le milieu neutre les interactions hydrogènes n'étaient pas suffisamment fortes pour maintenir l'organisation une fois que la surface est irradiée par la lumière UV, et une grande quantité de molécules a quitté la surface en raison de la photo-commutation des groupes AZO. Néanmoins, malgré de nombreux essais, nous n'avons pas pu obtenir des images plus résolues à l'interface 1-octanol/solide.

Dans ce qui suit, nous allons essayer de refaire le même travail sur le même système mais dans un milieu acide où les interactions intermoléculaires sont plus fortes que dans l'exemple précèdent.

3.2. Organisation des bpy-AZO-bpy après irradiation UV dans un milieu acide

Pour étudier les photo-effets de la lumière UV sur le système bpy-AZO-bpy dans le milieu acide, les assemblages ont été caractérisés par STM à l'interface 1-heptanoique acide/HOPG et à température ambiante pour retrouver la structure de système précédemment montrée. Dans un deuxième temps, la surface a été irradiée avec la même lumière UV auparavant utilisée pour une quinzaine de minutes et les images ont été refaites.

La figure II.11 regroupe des images obtenues avant et après irradiation. Comme prévu, l'image avant irradiation (figure II.11A) prouve que le dérivé AZO opte pour une organisation zigzag en milieu acide et s'isomèrise donc en trans-TRANS sur surface dans ce milieu. La structuration initiale, avant irradiation est parfaitement plate en surface, ce qui implique que les unités centrales d'azobenzène sont planes et de cela on peut confirmer leur configuration TRANS. L'image de la figure II.11B obtenue après 15 min d'irradiation à une longueur d'onde de 365nm montre de nombreux spots lumineux localisés nettement perceptibles, et la

structure globale de surface semble être en net contraste avec l'organisation planaire de l'image avant irradiation.

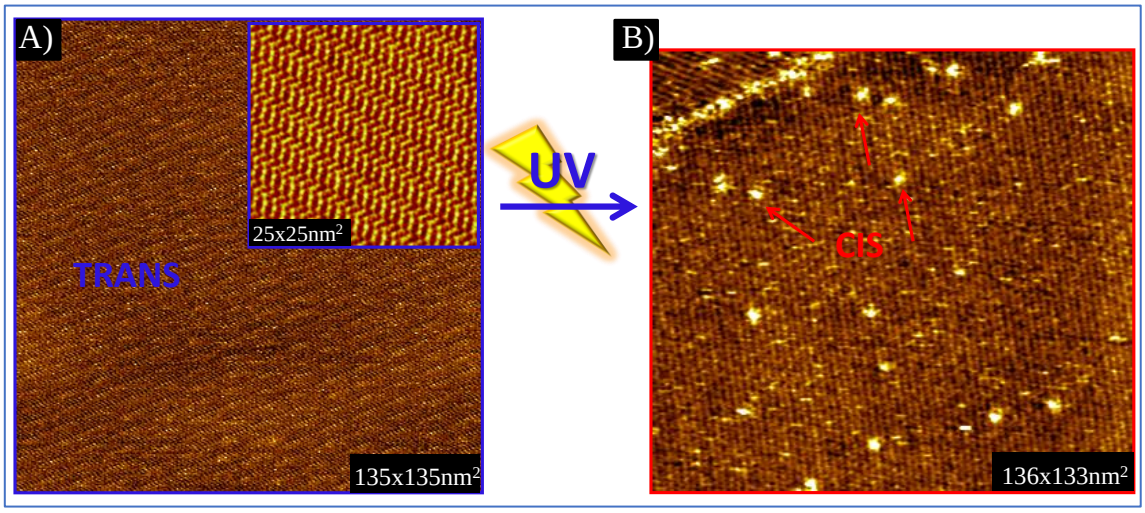


Figure II.11. Images STM à grande échelle de l'organisation des molécules trans(bpy-AZO-bpy) **A)** initialement et avant l'UV irradiation 135x135nm^2, I_t= 24pA, U= -0.5V, l'image en haut montre la même organisation en 80x80nm^2, et **B)** après 15 min de l'irradiation UV, 136x133nm^2, I_t= 22 pA, U= -0.55 V. Les conditions pour les deux images sont : l'interface (acide 1-heptanoïque)/(HOPG), T_{amb}.

Les images STM à haute résolution (figure II.12) dévoilent que la lumière UV a provoqué l'isomérisation TRANS-CIS à l'échelle d'une seule molécule. Chacun des spots lumineux, signalés par une flèche rouge, a une taille semblable à une demi-molécule (~1.3nm, ceci peut être visible sur la ligne de profil qui correspond à la droite sur la figure II.12.C). Cela montre que quelques molécules ont été basculées dans la configuration CIS d'azobenzène et cela est visible par des spots sur les images, alors que le reste des molécules demeure sombre dans la configuration TRANS. Dans ce cas, la couverture de surface reste également totale à l'opposé de ce que nous avons vu dans l'état neutre où la couverture de la surface est devenue partielle. En effet, et contrairement à l'état neutre, l'organisation du système bpy-AZO-bpy dans un milieu acide est assurée par des liaisons hydrogène plus fortes de type N···H–N, et par conséquent les interactions intermoléculaires formées dans ce milieu sont plus fortes. Cela a peut-être joué un rôle important afin de maintenir l'organisation du réseau après irradiation. Nous relevons aussi que deux ou quelques molécules voisines ont été souvent observées pour passer simultanément de leur état TRANS à l'état CIS, comme il est illustré sur les images STM de la figure II.12. En effet, et après qu'une seule molécule soit passée en configuration CIS, l'un des groupes bipyridines terminaux n'est plus associé aux molécules voisines, ainsi la molécule se libère des interactions hydrogène avec la molécule adjacente et par conséquent il devient plus simple, pour les molécules voisines, de passer à l'état CIS. Cela peut par conséquent générer des clusters locaux. Par ailleurs et de même qu'à

l'état neutre, la majorité des molécules qui sont sur les bords des domaines optent pour la forme CIS (figure II.11B).

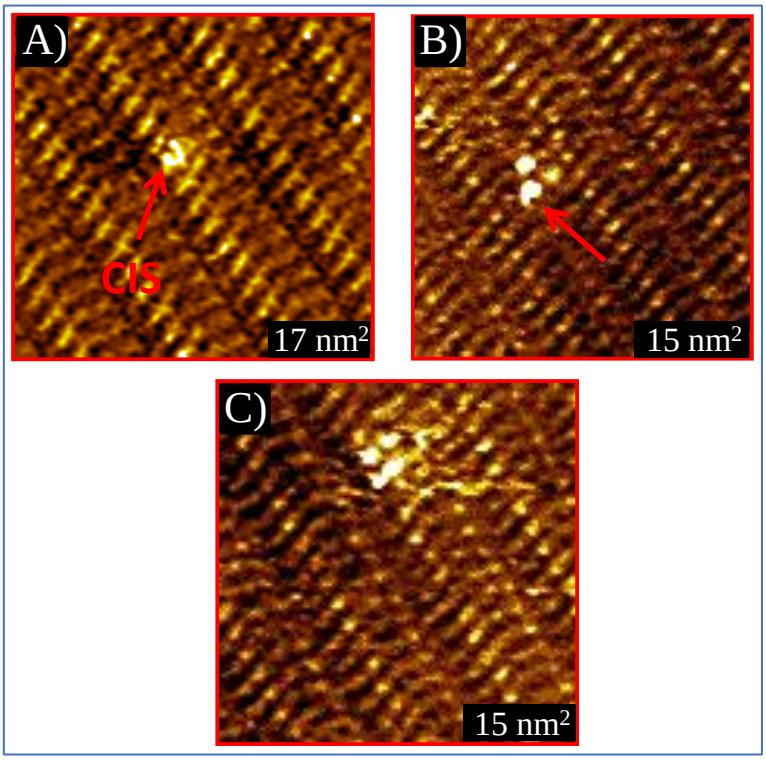


Figure II.12. Images STM à haute résolution 15x15nm^2 et 17x17nm^2 de l'organisation des molécules trans(bpy-AZO-bpy) après 15 min de l'irradiation UV, I_t= 30pA, U= -0.45V. Les conditions sont : l'interface (acide 1-heptanoïque)/(HOPG), T_{amb}. Nous pouvons visualiser sur **A)** 1 spot (1 molécules a été commutée), **B)** 2 spots (2 molécules ont été commutée), et **C)** plus que 2 spots (plus que 2 molécules ont été commutées).

Nous avons ensuite effectué des études des hauteurs apparentes sur les images obtenues. Comme on peut voir sur les figures II.13A et II.13B, des études de la ligne de profil sur l'image déterminent que les spots lumineux sont des saillies tridimensionnelles avec des hauteurs apparentes d'environ 0.4nm. Ces hauteurs sont beaucoup plus élevées que celles mesurées dans l'organisation plane formées à partir des isomères TRANS et qui sont de moins de 0.1nm (zones sombres sur les figures II.13A et II.13B). Cela confirme que les spots lumineux peuvent être attribués à une protubérance localisée d'une molécule pointant au-dessus de la structure moyenne plane des isomère trans. Cela confirme également une attribution de ces spots brillants à la moitié de la molécule qui a désorbé de la surface suite à l'absorption de la lumière UV, et par conséquent que la molécule a bien changé de configuration de TRANS à CIS (figure II.13C). Notons que la hauteur de 0.4nm mesurée en STM et la hauteur topographique de la molécule (une protubérance de la forme CIS de l'isomère CIS a une hauteur d'environ 0.8nm) ne sont que liées qualitativement et partiellement proportionnelles, car le contraste en STM est à la fois lié à la distance pointe molécule mais également à la densité d'états, dans la fenêtre de potentiel, vue par la pointe.

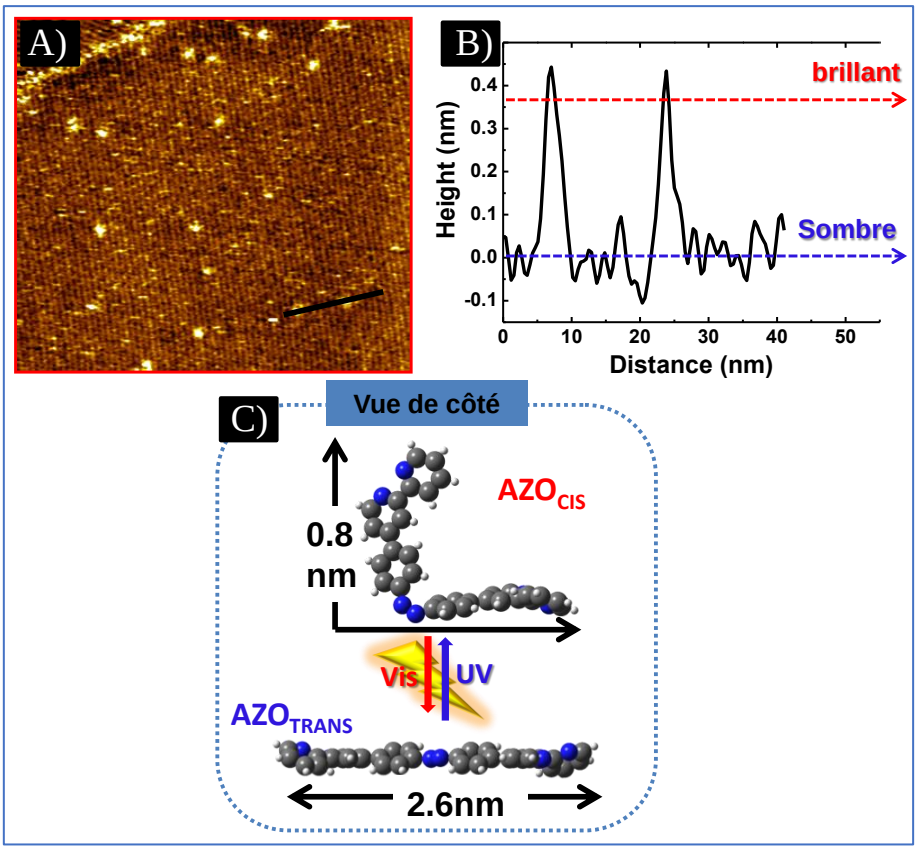


Figure II.13. **A)** Image STM à grande échelle de l'organisation des molécules trans(bpy-AZO-bpy) après 15 min de l'irradiation UV, 136x133nm^2. **B)** Ligne de profil qui correspond à la ligne noire sur l'image STM. **C)** Des modèles de vue de côté de l'isomérisation TRANS-CIS des molécules cis(bpy-AZO-bpy).

Il est important de signaler aussi qu'après quelques heures dans le noir et sans irradiation UV de la surface, les domaines sans défauts deviennent de plus en plus larges et retrouvent leur organisation initiale ce qui indique que les molécules ont toutes retrouvé leur état initial TRANS. De manière générale, l'isomérisation TRANS-CIS est une réaction réversible à l'interface l/s[36]. Nos résultats confirment ceux obtenus dans la littérature pour la photo-commutation des dérivés d'azobenzène à l'échelle d'une seule molécule, dans les conditions d'ultra vide et à basse température[23,24].

La question qui s'impose maintenant est de savoir si cette commutation a eu lieu sur la surface. Nous allons donc tenter de répondre à cette question dans ce qui suit.

4. Sur la surface ou en solution surnageante

Nous avons irradié avec la lumière UV et pendant des longues durées la surface contenant les molécules AZO dans le milieu acide (30 minutes ici). Deux exemples des images obtenues sont illustrés dans les figures II.14A et II.14B. Les frontières entre les domaines moléculaires apparaissent en STM comme très lumineux. Les auto-assemblages moléculaires formés dans les deux domaines orientés de façon différente sur la figure II.14A

apparaissent plus foncés que les molécules qui se trouvent sur la frontière entre domaines. Ces molécules ont absorbé des photons à environ 365nm et sont passées aux configurations tridimensionnelles CIS.

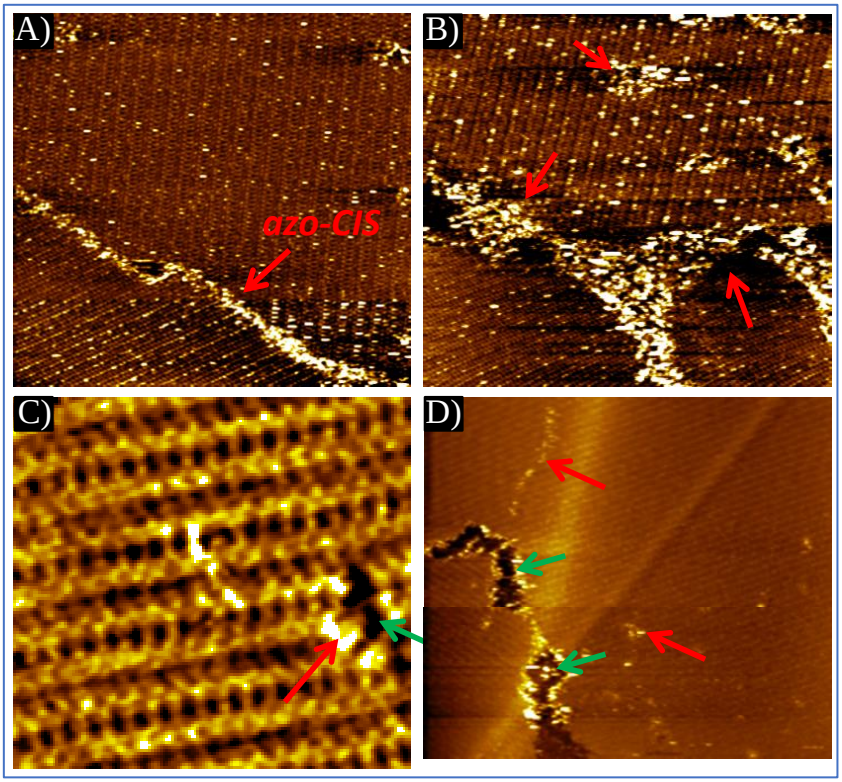


Figure II.14. Images STM de l'organisation des molécules trans(bpy-AZO-bpy) **A)** et **B)** isomérisation TRANS-CIS sur les frontières entre domaines après 30 min de rayonnement UV avec **A)** 100x94nm^2 et **B)** 100x91nm^2. **C)** et **D)** Images montrant la désorption des molécules générée par isomérisation suite à l'irradiation UV pendant 45 à 60 min. **C)** 18x18nm^2 et **D)** 250x240nm^2. Les paramètres STM sont : $I_{t=}$ 20 à 25pA, U= -0.45V, les conditions sont : l'interface (acide 1-heptanoïque)/(HOPG), T_{amb}.

Comme nous l'avons explicité auparavant, il est logique que les molécules qui sont sur les frontières des domaines soient avantagées pour subir une photo-commutation puisque chacune d'elles n'est liée que d'un seul coté à un seul groupement terminal bipyridine des molécules adjacentes alors que les molécules dans les domaines sont associées aux autres molécules par deux bipyridines (un de chaque côté). Cela démontre que ces liaisons intermoléculaires ont un effet de *quenching* évident qui stoppe la photo-commutation du photochrome comme cela a été rendu visible auparavant avec la photo-commutation individuelle des unités AZO dans le milieu acide. De plus, dans l'image STM de la figure II. 14B nous percevons qu'un petit champ lumineux, principalement constitué des isomères CIS tridimensionnels, a été rendu stable parmi les organisations TRANS qui l'entourent. Les domaines lumineux sont très petits et sont assez peu observés et on y perçoit une désorption moléculaire au milieu de ces domaines. L'adsorption surfacique des configurations tridimensionnelle CIS est beaucoup moins stable que celle des configurations plates TRANS,

où ces derniers sont engagés dans plus de liaisons hydrogène et ainsi dans des interactions molécule-substrat probablement plus fortes (en raison de la surface de contact entre molécule-substrat qui est deux fois plus grande si le groupe AZO est en configuration TRANS). La désorption moléculaire est davantage perceptible à l'issue de l'exposition à des durées plus longues de l'illumination UV (45 à 60 min pour les figures II.14C et II.14D). La désorption des molécules individuelles est relevée par la flèche verte sur l'image STM à haute résolution de la figure II.14C où les molécules proches sont toutes à l'état CIS (flèche rouge sur la figure II.14C). La molécule centrale CIS, à laquelle les liaisons hydrogène des molécules environnantes sont toutes rompues par photo-commutation, ne peut pas se stabiliser juste avec interaction avec le substrat, et ainsi, elle se désorbe de la surface (figure II.14C).

La désorption des molécules CIS, qui devient de plus en plus perceptible en irradiant de plus en plus la surface par la lumière UV est, à notre sens, une preuve directe de la commutation TRANS-CIS en surface.

5. Bilan de la partie 1 du chapitre II

Nous avons étudié l'organisation d'un dérivé d'azobenzène à l'interface l/s et à température ambiante ainsi que la réponse de l'organisation obtenue à des stimuli externes. Pour cela nous avons utilisé une molécule du type bpy-EC-bpy, où bpy indique les unités bipyridine et EC l'unité azobenzène. Tout d'abord, nous avons travaillé dans un milieu neutre qui est l'interface 1-octanol/HOPG. Les images STM obtenues ont montré que les molécules bpy-AZO-bpy s'auto-assemblent facilement et forment une structure bidimensionnelle bien organisée suivant des lignes droites et parallèles. Suite à une protonation du milieu (ou changement de solvant), la structure demeure bidimensionnelle et bien organisée mais en suivant une structure en zigzag cette fois-ci. En se basant sur les images STM obtenues et des études antérieures utilisant le même type de molécules bpy-EC-bpy, nous avons associé l'organisation observée dans le milieu neutre à une conformation cis des deux entités bipyridines des molécules. Nous avons perçu ensuite que la protonation a déclenché une isomérisation entre cette conformation cis et une conformation trans, ce qui a induit à la formation de la structure en zigzag. Les unités AZO centrales n'ont pas été affectées et sont restées dans la configuration TRANS, et par conséquent les deux organisations sont planes sur la surface. Dans les deux conformations, l'organisation a été maintenue grâce aux interactions intermoléculaires entre les bipyridines adjacentes et qui ont formé des liaisons hydrogène. Ces liaisons qui étaient faibles de type N···H–C dans l'état neutre sont devenues plus fortes de type N···H–N, après la protonation. Il est également important de noter que la taille des

domaines dans ces deux organisations est grande et atteint 100x100nm^2 sans aucuns défauts apparents dans les images.

Nous avons ensuite irradié les deux milieux par la lumière UV. Nous avons observé que dans les deux milieux, certains des AZO_{TRANS} ont commuté vers des AZO_{CIS}. Ces configurations AZO_{CIS} ont été observées comme des spots brillants sur les images STM de grande surface, et par conséquent la moitié des molécules dépassent du plan moyen de la surface, tandis que les molécules TRANS non commutées restent sous forme d'organisations sombres (et définissent toujours le plan moyen de la surface). Les molécules CIS sont pour la majorité stabilisées par l'intermédiaire d'une seule bipyridine terminale (par des liaisons hydrogène) et les spots brillants ont été souvent observés sous forme de clusters. Cependant, les images STM obtenues dans les deux milieux ont été relativement différentes à des temps d'irradiation égaux. En milieu 1-octanol, il a été impossible d'obtenir des images à haute résolution après irradiation alors qu'en milieu acide 1-heptanoïque, des nombreuses images montrant l'inter-conversion TRANS CIS ont été obtenues :

- En milieu 1-octanol où les molécules sont initialement en conformation cis, nous avons observé quelques lignes sombres entourées par des clusters alors que le reste de la surface n'a pas montré d'organisation. Nous avons associé cela à une désorption des molécules, qui étaient initialement liées par des liaisons d'hydrogène faibles, suite à l'irradiation.
- En milieu acide 1-heptanoïque où les molécules sont initialement en conformation trans, nous avons observé que l'organisation de la configuration TRANS se maintient sur toute la surface même après irradiation et que seulement quelques clusters locaux de molécules en configuration CIS ont été observés. Cela a été associé aux interactions intermoléculaires dans le milieu acide et qui sont assurées par des liaisons d'hydrogène fortes ce qui a généré des photo-commutations locales sans destruction de l'organisation initiale. Dans ces conditions, une commutation AZO_{TRANS}-AZO_{CIS} à l'échelle d'une seule molécule a été observée à l'interface l/s et à température ambiante.

Nous avons enfin montré que la photo-commutation des azobenzènes a été produite sur la surface en étudiant la désorption moléculaire en fonction du temps d'irradiation.

D'une manière générale, l'inconvénient majeur des groupes AZO et ses dérivés est la faible différence entre les spectres d'absorption de leurs deux configurations CIS et TRANS. Cela rend difficile une irradiation sélective et ainsi, la transformation AZO_{TRANS} à AZO_{CIS} (ou inversement) se produit souvent simultanément lors de l'irradiation. Par ailleurs, le diaryléthène et ses dérivés sont un type différent d'unité photochrome. Ils subissent une

réaction électro-cyclique entre des isomères à FO et FF. Une irradiation sélective de chaque forme est généralement possible en raison des plus grandes différences dans leur absorption par rapport aux photochromes utilisant l'inter-conversion TRANS-CIS (le cas des groupes AZO). Un autre avantage pour cette unité photochrome, est la stabilité thermique plus élevée de ses isomères à FO et à FF, qui peuvent généralement être isolés et étudiés indépendamment.

A cette fin, nous allons dans ce qui suit (partie 2) remplacer l'unité AZO par une unité diaryléthène comme espaceur central (EC= DAE) et refaire le même travail précèdent. Nous allons travailler uniquement dans le milieu acide où nous avons obtenu des assemblages plus stables dans la partie 1 (EC=AZO), surtout après irradiation UV.

Partie 2. Étude de la commutation du système bpy-DAE-bpy

1. Photo-commutation en solution

Comme nous l'avons effectué pour les groupes AZO, la photo-commutation des molécules de DAE synthétisées a été vérifiée d'abord en solution. La figure II.15 présente les spectres d'absorption obtenus en mesurant l'absorption de la solution contenant les molécules dans leur état initial dans le 1-phenyloctane (en concentration 1.10^{-5} mol.L^{-1}) qui a été utilisé également comme une solution de référence.

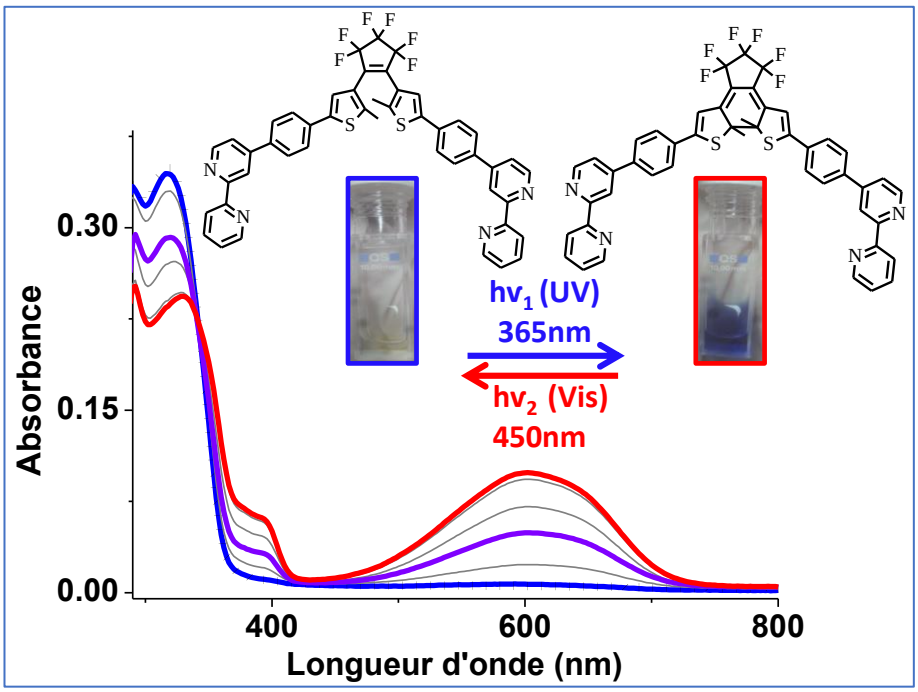


Figure II.15. Les spectres d'absorption du système tpy-DAE-tpy (violet) de la solution initiale, (bleu) après irradiation avec la lumière visible (5 minutes, λ_{irrad}= 435nm), (rouge) après irradiation avec la lumière UV (5 minutes, λ_{irrad}= 365nm) et (noir) après irradiation une deuxième fois avec la lumière visible pour vérifier la réversibilité du système. C= 1.10^{-5} mol.L^{-1} dans le 1-phényloctane.

La commutation de la configuration moléculaire FO vers la configuration FF peut être générée par la lumière UV à 365nm, et est réversible (retour de la forme FF vers la forme FO) par irradiation à 435nm. Des changements remarquables des intensités des pics d'absorption ont été obtenus par la spectroscopie d'absorption UV-visible en solution (II.15). Cependant, et contrairement aux groupements azobenzènes l'évolution de couleur entre les deux formes est notable. Après irradiation, la solution qui était colorée légèrement jaune est devenue bleue foncée comme on peut visualiser sur la figure ci-dessous.

L'état initial correspond à la courbe violette. Nous avons ensuite irradié la solution avec la lumière visible pendant 5 minutes et nous avons obtenu la courbe bleue. Cette courbe ne présente aucun pic dans le visible ce qui confirme que toutes les molécules adoptent la FO (100% FO), la solution est alors incolore. Nous avons ensuite irradié la solution avec la lumière UV pendant 5 minutes (courbe rouge). Le spectre obtenu, qui correspond à un maximum des molécules qui adoptent la FF, affiche deux nouveaux pics : un plus net à 390nm et un plus large centré à environ 600nm, ce qui est cohérent avec la couleur observée. Ce changement drastique des spectres après irradiation à la lumière UV montre clairement la photo-conversion entre la FO et la FF du dérivé DAE utilisé. De cela on peut retirer que l'état initial des molécules (courbe violette) était un mélange entre les deux états. Par ailleurs, ce processus est réversible (courbe noire).

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature[45] et confirment la photo-commutation réversible du dérivé diaryléthène utilisé ici.

2. Organisation et photo-commutation sur surface dans un milieu acide

Expérimentalement, le réseau est obtenu par dépôt d'une goutte de 10 µL d'une solution contenant les molécules dans l'acide 1-heptanoïque (C=10^{-3} et 10^{-6} mol.L^{-1}) sur une surface de HOPG propre. Avant le dépôt, la solution a été irradiée 15 minutes par la lumière UV afin d'obtenir un maximum des molécules dans la FF. La figure II.16 montre les images STM du réseau formé sur la surface. À grande échelle, les molécules s'auto-assemblent pour former des domaines dépassant la surface scannée de 100x100nm^2 comme nous pouvons voir sur l'image de la figure II.16A. Cela confirme l'organisation très régulière des molécules bpy-DAE-bpy dans le milieu acide sur surface que nous avons vu également pour EC=AZO et aussi obtenue pour EC= phényl-fluorène-phényl[116] ou phényl-biEDOT-phényl[117]. Par ailleurs, à cette échelle de l'image nous pouvons visualiser que les molécules forment une structure de lignes droites bidimensionnelles hautement ordonnées et séparées par des lignes plus sombres.

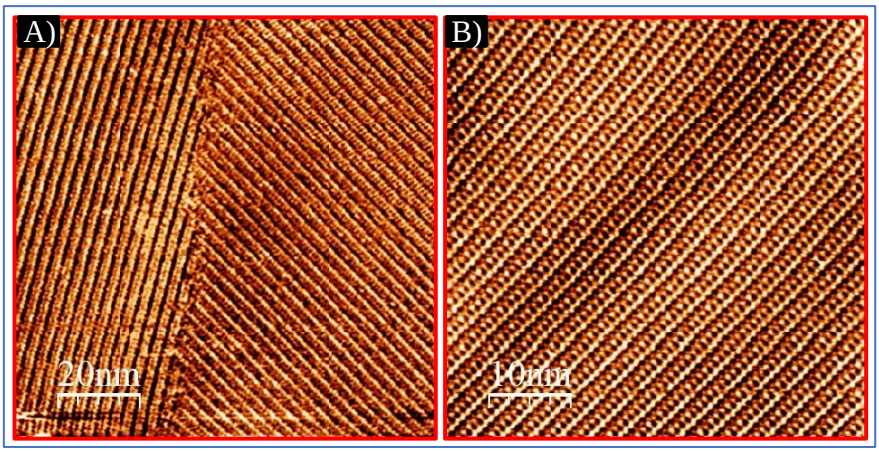


Figure II.16. Images STM à grande échelle de l'organisation des molécules bpy-DAE-bpy dans un milieu acide et après 15 minutes d'irradiation dans l'UV. **A)** 100x100nm^2 et **B)** 50x50nm^2. Pour les deux images, les paramètres STM sont : $I_{t=}$ 15 à 18pA, U= -0.435V, les conditions sont : l'interface (acide 1-heptanoïque)/(HOPG), T_{amb}.

Une image STM à haute résolution de cette organisation est donnée dans la figure II.17A. Les molécules présentent un contraste brillant et la résolution de l'image permet de voir chacune d'elles et montre que toutes les molécules s'organisent sous la forme de la lettre Z sur la surface. Cela peut confirmer que les molécules de bpy-DAE-bpy adoptent la conformation trans à l'interface acide 1-heptanoïque/HOPG. En effet, et comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre et utilisant le même type de molécule bpy-EC-bpy (EC=AZO/phényl-fluorène-phényl[116]/phényl-biEDOT-phényl[117]), la conformation trans est systématiquement plus stable que la cis en milieu acide. En prenant cela en compte et en vérifiant les dimensions de la molécule (2.8nm de longueur), nous associons les deux côtés de la lettre Z aux deux unités bipyridines. Alors que nous associons le centre de la lettre Z qui apparait comme un lobe moins brillant, à l'unité de DAE_{FF}, comme cela est présenté sur les modèles moléculaires de la figure II.17B.

De plus, les molécules s'organisent sur le plan, comme cela est confirmé par la ligne de profil dans la figure II.17C et qui correspond à la droite verte sur l'image de la figure II.17A. Par conséquent les molécules de bpy-DAE-bpy, initialement irradiées par la lumière UV, s'adsorbent en forme fermée sur la surface. Par ailleurs, la structure de ligne parallèle observée ici est une structure compacte formée à partir des isomères de type trans(bpy-DAE_{FF}-bpy) où aucune molécule liée au solvant n'est observée à l'intérieur du réseau.

Les paramètres de maille du réseau formé, en vert sur les figures II.17A et II.17B, sont : a= 2.8nm, b= 1nm et α= 100°. Un modèle supramoléculaire est également présenté sur la figure II.17B pour démontrer l'organisation des lignes formées sur la surface qui sont par ailleurs espacées de 2.5nm (c'est qui est proche de la longueur d'une molécule qui est de

2.8nm) comme cela est indiqué par les deux droites jaunes sur la même figure. Les ions H^+ apportés par la protonation sont pris en compte pour la formation de la structure. Les isomères trans voisins sont stabilisés par des liaisons N···H–N bout à bout impliquant des bipyridines protonées adjacentes (cercle bleue en bas de la figure II.17B). Chaque molécule est impliquée dans deux liaisons N···H–N avec les molécules adjacentes. Comme nous l'avons vu pour EC= AZO, les liaisons d'hydrogène intermoléculaires entre les bipyridines terminales ainsi que les interactions molécule-HOPG faibles de van der Waals, ont stabilisé les molécules bpy-DAE_{FF}-bpy en surface et ont permis à celles-ci de s'organiser en vastes domaines auto-assemblés à l'interface l/s.

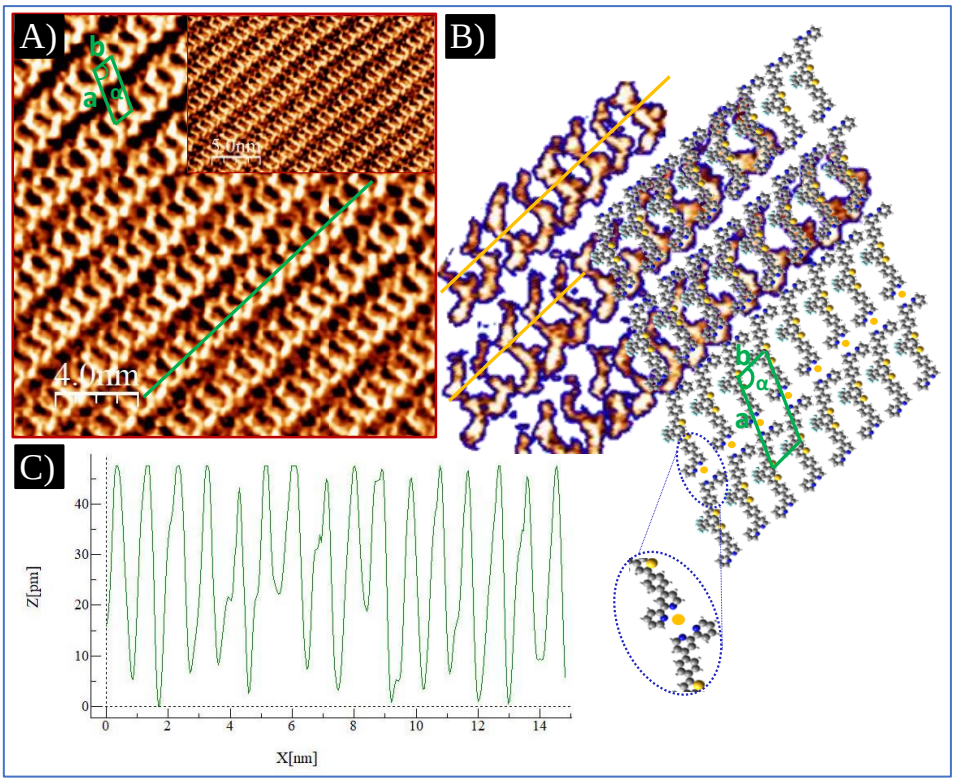


Figure II.17. A) Image STM à haute résolution de l'organisation des molécules bpy-DAE-bpy dans un milieu acide et irradiées par la lumière UV, 20x20nm^2, $I_{t=}$ 15pA, U= -435V. L'image en haut montre la même organisation en 25x15nm^2 **B)** Modèle proposé de la structure de ligne montrant les interactions intermoléculaires entre les molécules adjacentes. Les lignes jaunes indiquent la direction des lignes dans l'image et qui montre un espacement de 2.5nm entre deux droites successives. **C)** Ligne de profil qui correspond à la droite verte sur **A**. Les conditions sont : l'interface (1-heptanoïque acide)/(HOPG), T_{amb}.

Ces résultats sont en contraste avec le système étudié dans le même milieu acide en partie 1 de ce chapitre avec des unités terminales similaires mais des unités d'azobenzène aux centres. En effet, quand EC= AZO, l'image à haute résolution a montré que les molécules optent pour une organisation zigzag, tandis que quand EC= DAE, nous avons observé davantage une structure en lignes même si les images haute résolution montrent que les molécules adoptent une conformation trans des deux bipyridines. Ceci étant difficile à saisir.

De plus, le paramètre b qui vaut l'espacement entre deux unités photochromes de la même ligne a légèrement changé pour les deux systèmes étudiés (b= 1.2nm pour les AZO *vs.* 1nm pour les DAE). Le fait que dans le cas des DAE nous avons obtenu une valeur légèrement plus faible indique que le *packing* est plus élevé pour cette molécule.

La figure II.18A montre une autre image STM obtenue pour la forme fermée des molécules DAE. Nous pouvons visualiser deux domaines sur cette image (1 et 2). L'angle entre les deux domaines est de 120° ce qui indique que le graphite sous-jacent a joué un rôle dans leur orientation relative. Les deux domaines qui sont imagés en utilisant les mêmes paramètres de consigne, ont deux différents contrastes. Le domaine 1 montre le même contraste analysé précédemment (figures II.16 et II.17). Cependant, dans le domaine 2, et bien que la structure de lignes soit toujours visible, les contrastes sont changés (par rapport au domaine 1) : les bipyridines apparaissent plus « brillantes » et le cœur DAE est moins « brillant ». Ceci peut être expliqué par deux orientations distinctes que les molécules adoptent dans chaque domaine sur la surface.

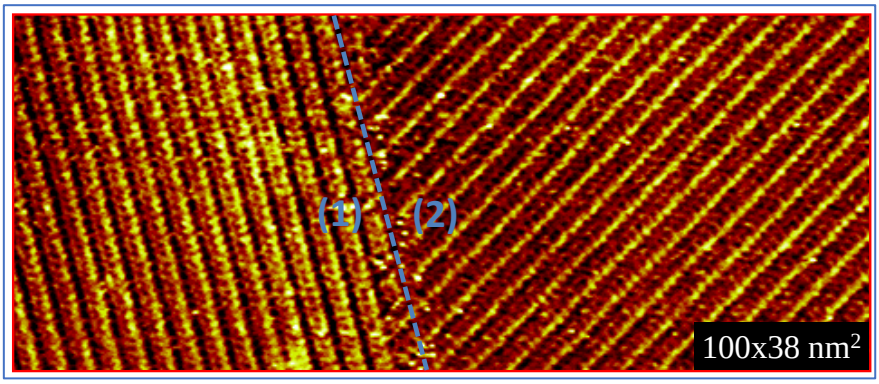


Figure II.18. Images STM de l'organisation des molécules bpy-DAE-bpy dans un milieu acide et irradiées par la lumière UV, 100x38nm^2 image montrant deux domaines différents (1) et (2). Les conditions sont : $I_{t=}$ 15 à 18pA, U= -0.435V, l'interface (1-heptanoïque acide)/(HOPG), T_{amb}.

Nous avons ensuite effectué un autre mélange comportant les molécules synthétisées et sans aucune irradiation. Nous avons déposé une goutte de cette solution sur une surface propre d'HOPG. La figure II.19 montre des exemples des images obtenues. Les molécules continuent à s'organiser et à former un assemblage moléculaire bidimensionnel bien ordonné suivant des lignes droites et parallèles sur des domaines plus larges que les zones de balayage de 150x150nm^2 (II.19A). Sur les images II.19B et II.19C, nous pouvons observer une organisation identique à celle observée précédemment quand la solution de départ a été irradiée par la lumière UV. Les molécules continuent à adopter la conformation trans et le centre de la molécule reste à plat (figure II.19E). Les paramètres de la maille dans cette image ont sont : a= 2.8nm, b= 1.1nm et α= 100° et les lignes sont espacées par 2.7nm, comme cela

est indiqué par les deux droites jaunes sur la figure II.19D. Cette figure, par ailleurs présente également le modèle proposé de la structure en lignes montrant les interactions intermoléculaires entre les molécules adjacentes (le même qui a été proposé précédemment sur la figure II.17 pour les trans(bpy-DAE$_{FF}$-bpy)).

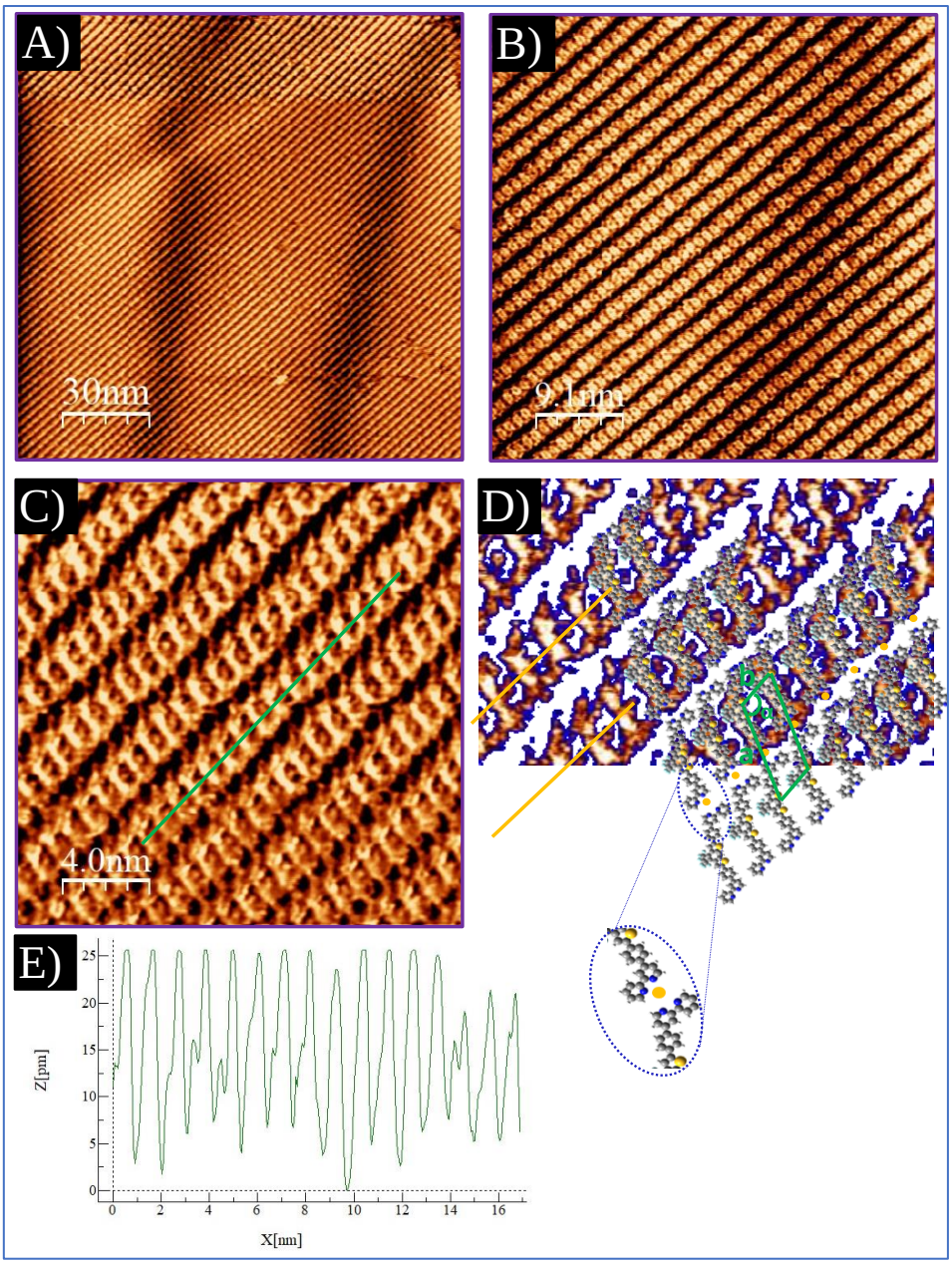


Figure II.19. Images STM à grande échelle de l'organisation des molécules bpy-DAE-bpy dans un milieu acide sans irradiation. **A)** 150x150nm^2 **B)** 45x45nm^2. **C)** Image à haute résolution de la même organisation 20x20nm^2. **D)** Modèle proposé de la structure en lignes montrant les interactions intermoléculaires entre les molécules adjacentes. Les lignes jaunes indiquent la direction des lignes dans l'image et qui montre un espacement de 2.7nm entre deux droites successives. **E)** Ligne de profil qui correspond à la droite verte sur **C**. Pour les images, les paramètres STM sont : $I_{t=}$ 21pA, U= -0.44V, les conditions sont : l'interface (acide 1-heptanoïque)/(HOPG), T_{amb}.

Toutefois, la valeur de b est légèrement augmentée par rapport à celle obtenue pour la FF, peut être en raison :

- D'un effet de convolution de la pointe tendant à mésestimer l'espacement entre les deux photochromes et ce qui est aussi perceptible pour l'espacement entre les lignes (2.5nm, figure II.17 *vs* 2.7nm figure II.19).
- La présence de l'isomère à cycle annulé, qui suit la même organisation que la FF mais un espacement plus large entre deux unités de DAE sur la même ligne. Cette hypothèse est à éliminer car en phase liquide, nous n'avons pas observé une troisième couleur différente de celle de la FO (légèrement jaune) et celle de la FF (bleue foncé). De plus les pics d'absorption n'ont pas montré de décalage qui aurait pu indiquer la présence d'un troisième isomère dans la solution.

Par conséquent, nous considérons que cette petite différence entre les deux images n'est pas vraiment significative et attribuons à nouveau l'organisation observée ici à l'isomère trans(bpy-DAE_{FF}-bpy). Ces résultats indiquent que quand la quantité des DAE_{FF} diminue en solution et qu'une partie des molécules sont sous forme $DAE_{FO,}$ comme l'indique le spectre de la figure II.15 (courbe violette), c'est préférentiellement la FF qui s'adsorbe sur la surface. En effet, les images STM ont été obtenues directement après le dépôt d'une goutte de la solution initialement préparée (état initial, avant irradiation). Dans ce cas et d'après les mesures d'absorption UV-vis, deux isomères devraient exister dans la solution surnageante. Cependant, les images STM ont montré une organisation similaire à celle obtenue après irradiation par la lumière UV et qui a été attribué à la FF de la molécule. Cela peut indiquer que la FO n'est pas très stable ou est moins stable sur la surface, et qu'une sélectivité d'adsorption de la FF par rapport la FO est générée par la surface de HOPG.

Ensuite, nous avons irradié la solution contenant les molécules avec de la lumière visible pour 10 minutes avant de déposer une nouvelle goutte sur une surface préalablement exfoliée de HOPG. Dans ces conditions, la goutte ne contient initialement que les DAE sous forme ouverte. La figure II.20 montre des exemples d'images STM obtenues. Commençant par les 2 images illustrées sur les figures II.20A et II.20B et qui ont été obtenues successivement en scannant la surface : nous pouvons observer clairement la présence de plus qu'une organisation sur ces images. L'auto-assemblage se compose de lignes parallèles pour les différentes zones. L'espacement entre ces lignes est difficile à prévoir en raison du contraste flou sur les images ce qui suggère vivement que les molécules n'interagissent pas fortement avec la surface HOPG. Il est en effet très probable qu'une partie des molécules soit située hors du plan par rapport aux unités latérales de bipyridine, donc que leur mobilité

conformationnelle soit extrêmement élevée pendant le scan, ce qui entraîne des zones floues dans les images STM.

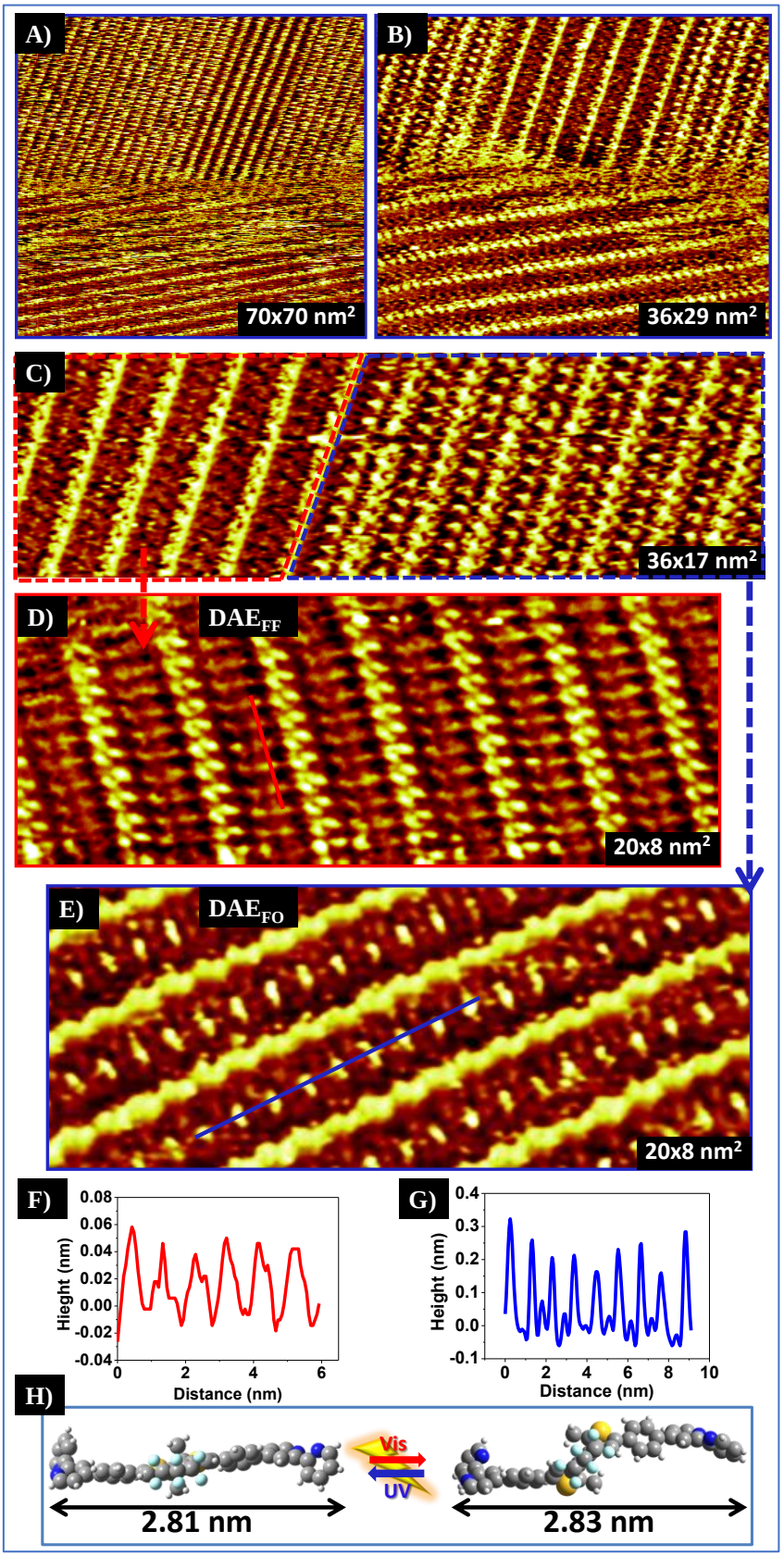


Figure II.20. Images STM à grande échelle de l'organisation des molécules bpy-DAE-bpy dans un milieu acide après 10 min d'irradiation par la lumière visible **A)** 70x70nm^2, **B)** 36x29nm^2, **C)** 36x17nm^2, **D)** 20x8nm^2 et **E)**

20x8nm^2. **F)** et **G)** Lignes de profil qui correspondent aux deux droites rouge et bleu sur **D** et **E**, respectivement. **H)** Les structures moléculaires des deux isomères DAE_{FF} et DAE_{FO}. Pour les images, les paramètres STM sont : **A** et **B :** $I_{t=}$ 20pA, U= -0.45V, **C :** $I_{t=}$ 20pA, U= -0.59V, **D :** $I_{t=}$ 21pA, U= -0.44V, **E :** $I_{t=}$ 17pA, U= -0.6V. Les conditions sont : l'interface (acide 1-heptanoïque)/(HOPG), T_{amb}.

La figure II.20C illustre un zoom de la partie supérieure de la figure II.20B où deux organisations différentes peuvent être clairement identifiées. Il est important de noter ici que les deux figures II.20D et II.20E montre les images à haute résolution de ces deux organisations :

- Quant à l'organisation illustrée sur la figure II.20D, chaque ligne est composée d'une alternance de deux points lumineux sur les bords et un point plus large et plus sombre dans le centre. Nous attribuons le point sombre au centre à l'unité DAE et les deux points lumineux aux unités bipyridines sur les côtés. La ligne de profil qui correspond à cette organisation est donnée sur la figure II.20F, et montre des hauteurs apparentes inférieures à 0.1nm. Par conséquent les molécules sont à plat sur la surface. Cette organisation est très similaire à celles obtenues précédemment pour les DAE_{FF}. Ainsi, elle est attribuée à l'isomère trans(bpy-DAE_{FF}-bpy) présent sur la surface.
- Quant à l'organisation illustrée sur la figure II.20E, chaque ligne a une structure lamellaire de lignes lumineuses composées d'un point lumineux au centre et d'un point plus grand et plus lumineux sur les côtés. Nous attribuons le point au centre à l'unité DAE et les deux points lumineux aux unités bipyridines sur les côtés (moins résolu que sur la figure II.20D). La ligne de profil qui correspond à cette zone est donnée sur la figure II.20G et montre des hauteurs apparentes de 0.25nm. Donc ce nouvel assemblage possède des hauteurs apparentes plus hautes que l'assemblage des DAE_{FF}. Nous attribuons cela à la présence de l'isomère DAE_{FO} sur la surface. Ce changement est donc très probablement dû à la photo-isomérisation du groupement DAE_{FF} en DAE_{FO} (II.20H).

Par ailleurs, les images STM ont été obtenues directement après le dépôt d'une goutte de la solution incolore. Par conséquent, la surface contient initialement une majorité de molécules dans la forme ouverte. Les premières images STM montrent un contraste flou (II.20A), ce qui confirme la présence d'une majorité des DAE_{FO} sur la surface. Après quelques minutes, les images STM ne montrent plus une couverture totale de la surface par ces molécules (II.20B et II.20C) et l'auto-assemblage est désormais partagé entre les deux isomères. En effet, et comme nous l'avons observé précédemment, les molécules DAE_{FO} sont moins stables sur la surface, et dès que quelques molécules dans la solution surnageante commutent en DAE_{FF}, celles-ci prennent leurs places sur la surface et remplace les DAE_{FO}.

Nous pensons ainsi que dans les conditions expérimentales utilisées ici, la photo-commutation a eu lieu en solution et les images obtenues évoluent au cours du temps suite à un échange moléculaire entre les molécules adsorbées sur la surface et celles qui sont présentes dans la solution surnageante, contrairement pour les AZO où la photo-commutation a été directement réalisée sur la surface.

En outre, en continuant le scan, nous avons observé que les organisations qui correspondent aux DAE_{FO} disparaissent, et les images montrent dorénavant une seule organisation d'auto-assemblage identique à celle observée pour les molécules DAE_{FF} et présentée dans les figures II.16, II.17, II.18 et II.19.

Au moment où ces lignes sont écrites, d'autres expériences sont en cours pour mieux mettre en évidence la photo-conversion des motifs DAE auto-organisés grâce aux bipyridines des molécules développées dans ce travail. En particulier, nous cherchons, en partant des structures auto-organisées ne contenant que des molécules en forme fermée (figures II.17 et II.19) à irradier directement ces surfaces par de la lumière visible pour voir s'il est possible ou pas de photo-commuter les DAE directement à la surface sans échanges moléculaires avec les molécules présentes en solution.

3. Bilan de la partie 2 du chapitre II

Nous avons étudié l'organisation d'un dérivé de diaryléthène à l'interface l/s et à température ambiante ainsi que la réponse de l'organisation obtenue à des stimuli externes. Pour cela nous avons utilisé le modèle bpy-EC-bpy (où EC=DAE). Tout d'abord, nous avons étudié la photo-commutation en solution où nous avons observé des changements des intensités des pics d'absorption qui est relative aux nombres des DAE_{FF} présentent en solution. Nous avons associé l'état initial à un mélange entre la FF et la FO, l'état obtenu après irradiation avec la lumière visible à une solution contenant 100% de FO, et l'état obtenu après une irradiation par la lumière UV à une présence majoritaire de la FF. Nous avons ensuite déposé une goutte de chaque solution sur la surface.

En commençant par la solution irradiée par la lumière UV, les images STM obtenues ont montré que les molécules bpy-DAE-bpy s'auto-assemblent facilement et elles forment une structure bidimensionnelle bien organisée suivant des lignes droites et parallèles. En se basant sur les images STM obtenues et en comparant ces images à celles qui ont été réalisées en utilisant le même type de molécule bpy-EC-bpy[116,117,121], nous avons associé l'organisation observée dans le milieu acide à une conformation trans des molécules. L'organisation a été possible grâce aux interactions intermoléculaires entre les bipyridines

adjacentes qui ont formé des liaisons hydrogène de type N···H–N. Les images STM ont montré aussi que cette organisation est plane sur la surface ce qui indique que les unités DAE sont restées stables sur surface dans leur forme fermée majoritaire dans la solution de départ.

Quand nous avons déposé une goutte de la solution à l'état initial sans irradiation, c'est-à-dire quand la solution contient les deux isomères DAE_{FO} et DAE_{FF} nous avons obtenu une organisation identique à celle observée après irradiation par la lumière UV. Cela montre que la FF est plus stable sur la surface.

Quand nous avons déposé une goutte de la solution contenant des molécules à 100% FO, nous avons observé des changements dans l'organisation des molécules par rapport à celle obtenue par les DAE_{FF}. Nous avons attribué cela à l'adsorption des DAE_{FO}. Cependant, la couverture de la surface par les DAE_{FO} était partielle et une disparition progressive de cette organisation a été perçue. Cela a été attribué à un échange rapide entre les DAE_{FO} sur la surface et des DAE_{FF} qui peuvent apparaitre au cours du temps dans la solution surnageante.

Conclusion du chapitre II

Dans un contexte général du contrôle photochimique des couches moléculaires adsorbées en surface, nous avons étudié dans ce chapitre l'organisation et la commutation des photochromes par STM à l'interface l/s et à température ambiante, *via* des SAM et en utilisant une approche de chimie supramoléculaire.

Pour cela, nous avons choisi de travailler avec le modèle bpy-EC-bpy, qui a été utilisé auparavant par notre équipe pour l'étude de deux systèmes (EC=phényl-fluorène-phényl[116]/phényl-biEDOT-phényl[117]) et au cours de laquelle des commutations de conformation ont été obtenues en passant d'un milieu neutre à un milieu acide. Dans ce chapitre nous avons introduit des unités photochromes centrales afin d'ajouter des propriétés photo-actives à ce modèle.

Quand EC=AZO (partie 1), la même commutation de la conformation cis en trans des bipyridines peut être observée après protonation du milieu, alors que les unités AZO ne sont pas affectées et restent dans la configuration TRANS. Le rôle des unités bipyridines est ici très important dans l'organisation car elles stabilisent l'ordre bidimensionnel sur le HOPG dans les deux milieux *via* des liaisons hydrogène. L'organisation obtenue permet de positionner sur la surface les groupes AZO mais ceux-ci sont suffisamment loin les uns des autres pour être exempts d'interactions intermoléculaires. Cette absence d'interactions joue un

rôle important après avoir irradié la surface des deux milieux par la lumière UV. Par ailleurs, la protonation transforme les interactions entre les unités bipyridines adjacentes de « liaisons hydrogène faibles » à des « liaisons hydrogène fortes ». Cette transformation génère un changement d'organisation sur la surface : en milieu neutre, les deux entités bipyridine sont préférentiellement orientées sur la surface dans une conformation relative cis alors qu'en milieu acide, les deux entités bipyridine sont en conformation trans.

Les isomères bpy-AZO_{TRANS}-bpy sont des molécules planes à la fois pour la forme cis et trans des bipyridines. *A contrario*, les CIS font état d'une géométrie tridimensionnelle se dirigeant pour une moitié de l'unité azobenzène perpendiculairement à la surface et donc vers le haut, de sorte que l'une des deux unités bipyridine dépasse le plan moyen de la surface. Par conséquent, les molécules CIS sont pour la majorité stabilisées par un seul groupe bipyridine terminal lié à une autre bipyridine d'une molécule voisine par des liaisons hydrogène.

Toutefois en milieu neutre, l'irradiation détruit l'organisation supramoléculaire à grande échelle initiale et seulement quelques domaines auto-organisés de tailles très petites et quelques clusters brillants indiquant la photo-commutation TRANS-CIS sont présents sur la surface. En milieu acide, les mêmes clusters locaux sur surface sont perceptibles, ce qui indique encore l'adsorption de la configuration CIS, qui elle est entourée par des molécules en configuration TRANS qui s'organisent en domaines et qui se maintiennent cette fois-ci sur la surface. Ces résultats, qui sont très reproductibles d'un échantillon à l'autre, s'expliquent par le type de liaisons hydrogène intermoléculaires qui se présentent dans un milieu ou dans un autre et qui sont faibles dans le premier et fortes dans le deuxième. Par conséquent la commutation des quelques molécules sur la surface génère une désorption des molécules alentours, quand celles-ci sont liées par des liaisons hydrogène faibles (en milieu neutre/1-octanol), mais quand celles-ci sont liées par des liaisons fortes des photo-commutations locales sont produites sans destruction de l'organisation initiale. Dans ces dernières conditions, une commutation AZO_{TRANS}-AZO_{CIS} à l'échelle d'une seule molécule à l'interface l/s et à température ambiante peut être facilement observée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur des molécules analogues contenant des groupes les AZO mais effectué dans les conditions d'UHV et parfois à faible température.

Sur la base de ces résultats, nous avons continué dans la partie 2 à travailler dans le milieu acide et nous avons changé le centre photochrome par une unité DAE.

Ce nouveau système montre des assemblages bien organisés et stables, suivant des lignes parallèles quand les DAE sont dans la FF. Quand les molécules déposées sur surface

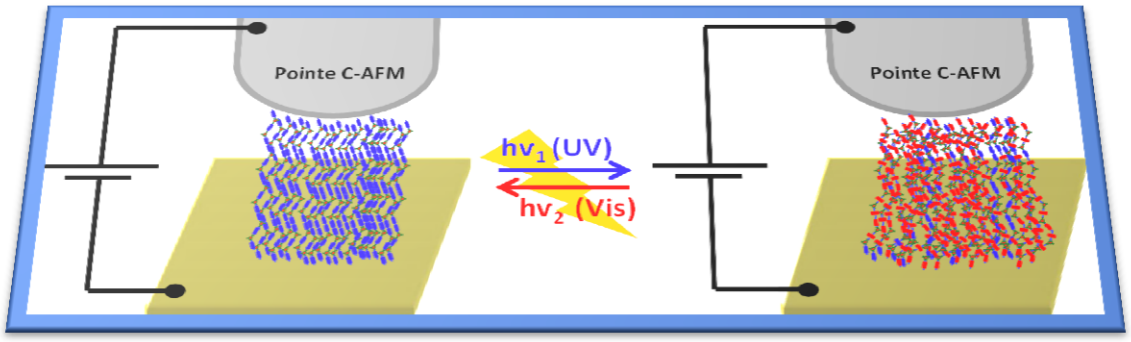
sont constituées des deux formes, une sélection de la FF par la surface est favorisée. Quand, les molécules déposées sont à 100% FO, les molécules continuent à s'auto-organiser suivant des lignes parallèles mais une partie de la molécule passe en dehors du plan. Cela est dû à la photo-commutation du groupement DAE_{FF} en DAE_{FO}. Toutefois, l'auto-assemblage des DAE_{FO} n'est pas très stable sur la surface et les molécules se transforment rapidement en DAE_{FF}.

La photo-commutation des AZO a été locale sur quelques molécules de la surface ou bien sur les bords des domaines, alors que photo-commutation des DAE a été observée sur des zones plus larges : des domaines complétement constitués de molécules de DAE sous forme ouverte, coexistant avec des domaines entièrement constitués de DAE en formes fermés ont été observés. De plus, nous pensons que pour le modèle bpy-EC-bpy et dans les conditions utilisées, la commutation des AZO se produit sur la surface alors que celle des DAE se produit suite à un échange des molécules entre la surface et la solution surnageante. De nouvelles expériences, irradiant directement, par de la lumière visible, les surfaces auto-organisées ne contenant que des DAE_{FF} sont en cours pour tenter de photo-commuter ces molécules sur la surface sans processus de désorption et d'échange moléculaire avec la solution.

Globalement, nous avons observé que les structures supramoléculaires construites peuvent être contrôlées à l'aide de plusieurs stimuli extérieurs (solvant/pH et irradiation lumineuse). Ces stimuli nous offrent un contrôle de haut niveau entre plusieurs ordres moléculaires stables et une commutation parfois réversible, en contrôlant le processus d'adsorption de chaque isomère. Un article a pu être publié sur ce sujet, dont le DOI est : (https://doi.org/10.1039/C9NR06350A). Il est aussi inséré dans les annexes (partie E) à la fin de ce manuscrit.

Dans le chapitre suivant, nous allons continuer à utiliser des molécules photo-actives sur des surfaces mais en les positionnant dans une configuration verticale, perpendiculairement à la surface, dans le but de générer de nouveaux blocs de construction à base des photochromes pouvant être utilisés dans les dispositifs métal/molécules/métal. Ce volet va ouvrir les perspectives d'études sur les propriétés de transport qui feront l'objet des prochains chapitres.

Chapitre III. Jonctions moléculaires mono-constituants incorporant des entités photochromes : « configuration verticale »



Introduction générale et objectifs du chapitre III

On s'intéresse maintenant à l'étude des propriétés de transport à l'échelle nanométrique dans des jonctions moléculaires incorporant des unités photochromes. Contrairement aux systèmes utilisés lors des travaux présentés dans le chapitre II, où les molécules sont physisorbées à plat sur la surface en formant une configuration horizontale, les chaînes moléculaires que nous allons étudier ici sont déposées sur une *bottom* électrode et sont orientées perpendiculairement par rapport à la surface *via* des liaisons covalentes qui sont beaucoup plus fortes que celles formées en configuration horizontale. Comme il est mentionné en chapitre I, il existe une large palette de techniques ayant pour but d'immobiliser des couches simples ou multiples sur les surfaces. Dans ce travail de thèse, nous avons opté pour deux techniques : l'électroréduction de sels de diazonium et la méthode LBL qui permettent le contrôle des épaisseurs déposées.

Par ailleurs, le transport électronique dans un tel système sera mesuré le long de la chaîne moléculaire en utilisant une *top* électrode. Comme nous l'avons cité en chapitre I, la taille de la *top* électrode définit généralement le nombre de molécules constituant la jonction moléculaire (schéma III.1). Par exemple, les jonctions moléculaires formées par STM incorporent une seule molécule ou seulement quelques molécules, alors que celles formées par C-AFM ou par les méthodes nanopores contiennent environ 100 à 10 000 molécules Ajouté à cela, les jonctions moléculaires de surface large utilisant une *top* électrode fabriquée par évaporation directe d'un métal par faisceau électronique contiennent 10^8 à 10^{10} molécules. Dans ce travail de thèse, la *top* électrode sera une pointe conductrice de C-AFM.

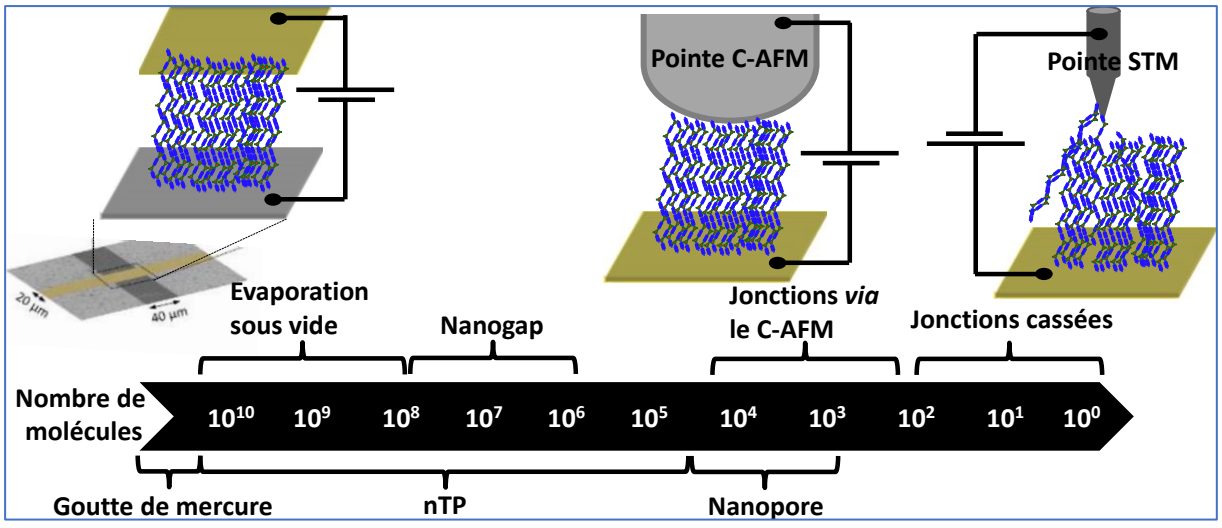


Schéma III.1. Illustration des différentes méthodes utilisées pour contacter électriquement les molécules organiques. L'échelle met en corrélation le nombre de molécules en contact entre les deux électrodes formant la jonction. Adaptée de la référence[73].

Comme cela a été mentionné dans la partie 3 du chapitre I, la plupart des études des propriétés de transport des photochromes sont consacrées aux monocouches ou aux jonctions moléculaires à base d'une seule molécule où le mécanisme de transport dominant se fait par effet tunnel non résonnant. Dans de tels systèmes, la réversibilité est souvent faible ou alors n'a pas été mise en évidence[91,95,122] et des rapports de conductance ON/OFF inférieurs à deux ordre de grandeurs sont observés[97,111,123–126]. Cela est généralement attribué au fort couplage électronique avec l'électrode d'or qui diminue l'efficacité de la photo-conversion entre la forme ouverte (FO) et la forme fermée (FF) du photochrome (ou inversement). Afin d'améliorer cette fonctionnalité, Guo at al. ont opté pour une stratégie qui découple l'unité photo-active de l'électrode[92,96], en incorporant 3 méthylènes (CH_2) sur chaque côté de l'unité et en les connectant à des contacts conducteurs de carbone (graphène)[96] (schéma III.2). La réversibilité du système a été largement améliorée et des rapports ON/OFF d'environ 100 ont été obtenus.

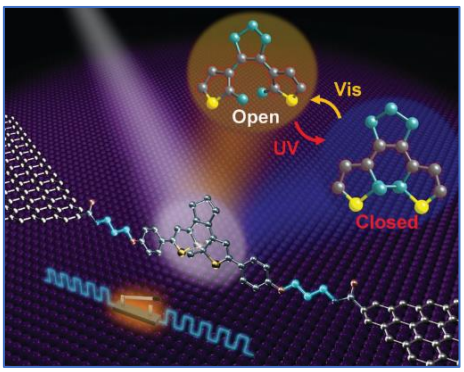


Schéma III.2. Illustration d'une jonction graphène-diaryléthène-graphène qui met en évidence l'expansion du pont moléculaire par des groupes méthylène. Tirée de la référence[96].

En parallèle, Frisbie et al. ont opté pour une stratégie similaire mais en formant des couches plus épaisses (environ 5nm d'épaisseur) incorporant une seule unité photochrome[99]. La réversibilité de la réponse des courbes *I(V)* vis-à-vis de l'irradiation lumineuse a été aussi mise en évidence dans ce système mais les rapports ON/OFF sont décevants (en dessous de 10).

Ce chapitre vise à rechercher et à étudier les propriétés de transport sous irradiation dans des jonctions à base d'oligomères photo-actifs constituant des films moléculaires d'épaisseur variable. Ceux-ci contiendront plus d'une seule unité photochrome, et seront formés par deux méthodes différentes de greffage permettant de contrôler les épaisseurs déposées et d'orienter les unités photo-actives verticalement par rapport à l'électrode de base. Nous avons opté pour deux dérivés de diaryléthènes comme unités photochromes et qui seront dénommés (1_{FO}) et (L_{FF}) dans ce qui suit (figure III.1).

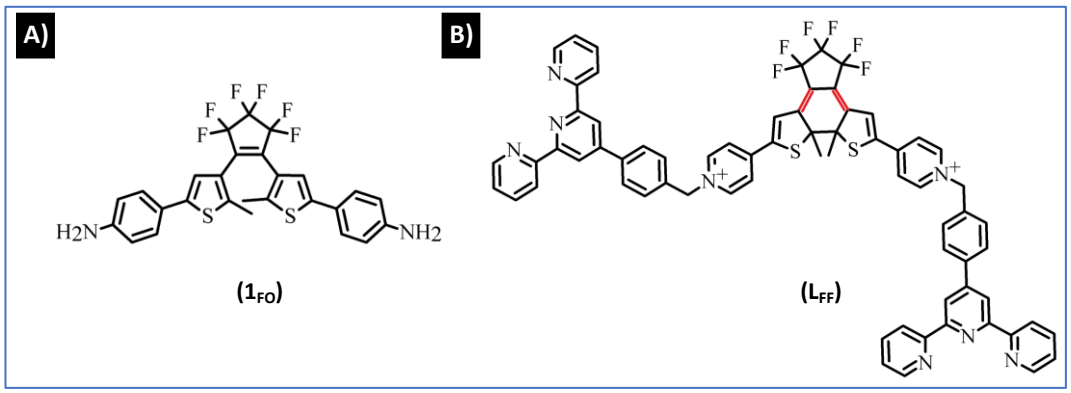


Figure III.1. Structures chimiques de deux dérivés diaryléthènes synthétisés **A)** 1_{FO} et **B)** L_{FF} qui seront utilisés dans ce chapitre.

En effet, la molécule de diaryléthène est l'une des molécules photochromes les plus prometteuses pour des applications dans différents dispositifs moléculaires, y compris les commutateurs moléculaires[1,7,12,127] en raison de son excellente stabilité thermique et de sa résistance élevée à la fatigue. Beaucoup de recherche ont été consacrées à l'amélioration du rapport de courant ON/OFF, de la stabilité thermique, et à la réversibilité photochimique de la molécule de diaryléthène déposée sur la surface *via* la modification du noyau, des espaceurs, et des fonctions d'accroche aves les électrodes (schéma III.3).

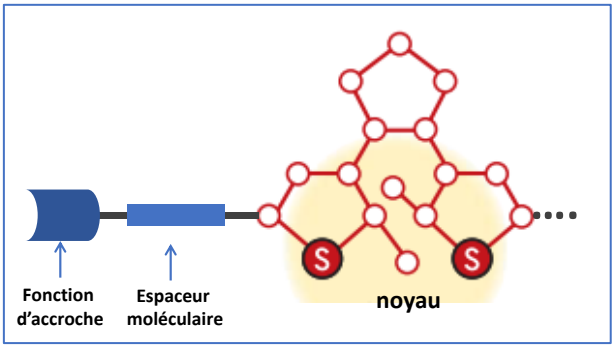


Schéma III.3. Schéma représentant la structure d'une molécule de DAE liée à un espaceur et une fonction d'accroche. Adaptée de la référence[128].

Dans notre étude, nous avons choisi les deux dérivés où le noyau photochrome possède deux thiophènes pour les deux hétérocycles aromatiques et des atomes de fluors pour le cyclopentene (figure III.1). En effet, il a été montré que lorsque les groupes aryle sont des cycles thiophène, les isomères à cycle ouvert et fermé deviennent plus stables[94] et aussi que le motif fluoré attire les électrons et diminue ainsi la densité électronique sur le motif alcène central ce qui augmente la résistance à la fatigue des propriétés photochromes[92].

Quant aux fonctions d'accroche, les unités terminales des deux dérivés ont été adaptées à la méthode de greffage utilisée pour déposer les molécules sur surfaces. En effet, le premier dérivé (1_{FO}) sera greffé *via* la réduction électrochimique des sels de diazonium

(diazo) sur or, et donc deux fonctions anilines ont été intégrées pour ce dérivé. Tandis que le deuxième (L_{FF}) sera greffé sur ITO par nos collaborateurs du laboratoire DCM-CIRE à Grenoble en suivant la méthode couche par couche (ou *Layer by Layer* (LbL)) où une fonction d'accroche incorporant un groupe phosphate sera utilisée. Les deux systèmes seront donc couplés différemment à l'électrode : par diazo le couplage sera fort (carbone-or) et par la méthode LbL le couplage sera faible (phosphate-ITO).

Par ailleurs, nous allons utiliser l'avantage de ces deux méthodes de greffage afin de former des films dont les épaisseurs sont contrôlées et modifiées (de 3 à 22nm) et qui devraient conduire à des régimes de transport différents. Cela va permettre d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les rapports ON/OFF dans les deux systèmes étudiés. Nous allons nous intéresser davantage au films épais (> 5nm) dont le régime de transport dominant dans le système sera le *hopping* permettant une signature moléculaire plus forte sur le transport[81,85–88].

Les deux dérivés des diaryléthènes (DAE) seront donc pris en sandwich entre une *bottom* électrode (en or pour le (1_{FO}) et en ITO pour le (L_{FF})) et une *top* électrode de Pt/Ir (la pointe conductrice de C-AFM). Les électrodes d'or sont fabriquées en utilisant l'évaporation directe par faisceau d'électrons (*e-beam*) sur des plaquettes de Si/SiO_2. Elles sont réalisées avec l'aide du Dr. Roméo Bonnet, un ingénieur d'étude de notre équipe, alors que les électrodes d'ITO et les pointes C-AFM sont commercialisées.

Les objectifs et questions scientifiques abordés dans ce chapitre sont :

- Est-il possible de greffer des oligomères moléculaires à base de photochromes sur surface avec des épaisseurs variables ? Si oui, les oligomères formés gardent-ils leurs propriétés photo-induites à l'état solide ?
- Les épaisseurs des films formées ont-elles une influence sur les propriétés de commutation des photochromes et/ou sur le rapport ON/OFF des jonctions moléculaires fabriquées ?
- Le rapport ON/OFF peut-il être amélioré ? Si oui, comment ?
- Est-ce que le rapport ON/OFF dépend du nombre des unités de photochromes constituant la jonction le long de la direction de transport de charge ?
- La commutation des propriétés de transport est-elle réversible ?
- Quelles sont les vitesses de commutation des jonctions moléculaires en fonction des différentes épaisseurs de la couche moléculaire ?

Ces interrogations ont été étudiées au cours de ce travail de thèse et ce chapitre décrit les résultats que nous avons pu obtenir en tentant d'y répondre.

La totalité de la première partie de ce chapitre, a été faite au laboratoire ITODYS au sein de notre équipe Nanoélectrochimie (NEC), alors que la deuxième partie a été faite en collaboration entre notre équipe et l'équipe de Dr. Saioa Cobo du laboratoire DCM-CIRE à Grenoble. La totalité des parties greffage par la méthode LbL et de caractérisation optique ont été faite à Grenoble. Seulement les mesures d'épaisseurs et les caractérisations électriques ont été faites au sein de notre équipe.

Partie 1. Oligomères incluant des entités DAE

1. Oligomères d'épaisseurs variées à base de DAE formés sur surface par réduction des sels de diazonium

1.1. Greffage et caractérisation

1.1.1. Caractérisation en solution

La molécule perfluoro-1,2-bis (2- (4-aminophényl) -5-méthylthién-4-yl) -cyclopentène a été synthétisée par Dr. Denis Frath un ancien post-doctorant de notre équipe, en suivant une procédure connue dans la littérature[95]. Cette molécule ($C_6H_4NH_2$-DAE-$C_6H_4NH_2$, 1_{FO}) comporte une unité dithiényléthène (DTE) comme noyau photochrome et deux groupes aniline sur les deux côtés (figure III.2). Avant de greffer la molécule sur surface, une étude des propriétés de cette dernière en solution est nécessaire.

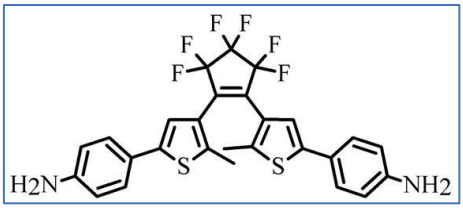


Figure III.2. Schéma qui illustre la structure chimique de la molécule (1_{FO}).

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés de photo-conversion de la molécule (1_{FO}) en solution par la spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure III.3. Partant de la solution initiale où les molécules ont été synthétisées dans la FO, le spectre obtenu (bleu continu) présente un pic situé près de 320nm et ne présente aucun pic dans les longueurs d'onde les plus élevées. La FF a été obtenue à partir de la FO par irradiation avec de la lumière UV. Après une heure d'irradiation à λ_{irrad}= 365nm, la solution initialement colorée légèrement en jaune est devenue bleu. Le spectre de

cette forme montre deux nouveaux pics, un pic net à 390nm et un plus large centré à environ 620nm, ce qui est cohérent avec la couleur observée. Ce changement drastique des spectres après irradiation avec la lumière ultraviolette montre clairement la photo-conversion entre la FO et la FF. Par ailleurs, l'irradiation d'une solution de FF quelques minutes avec de la lumière visible à 450nm permet de retrouver le spectre initial, ce qui montre que la photo-conversion est réversible en solution.

Donc comme prévu, la photo-cyclisation nécessite la lumière ultraviolette, et la photo-réversion se réalise avec la lumière visible et réversiblement.

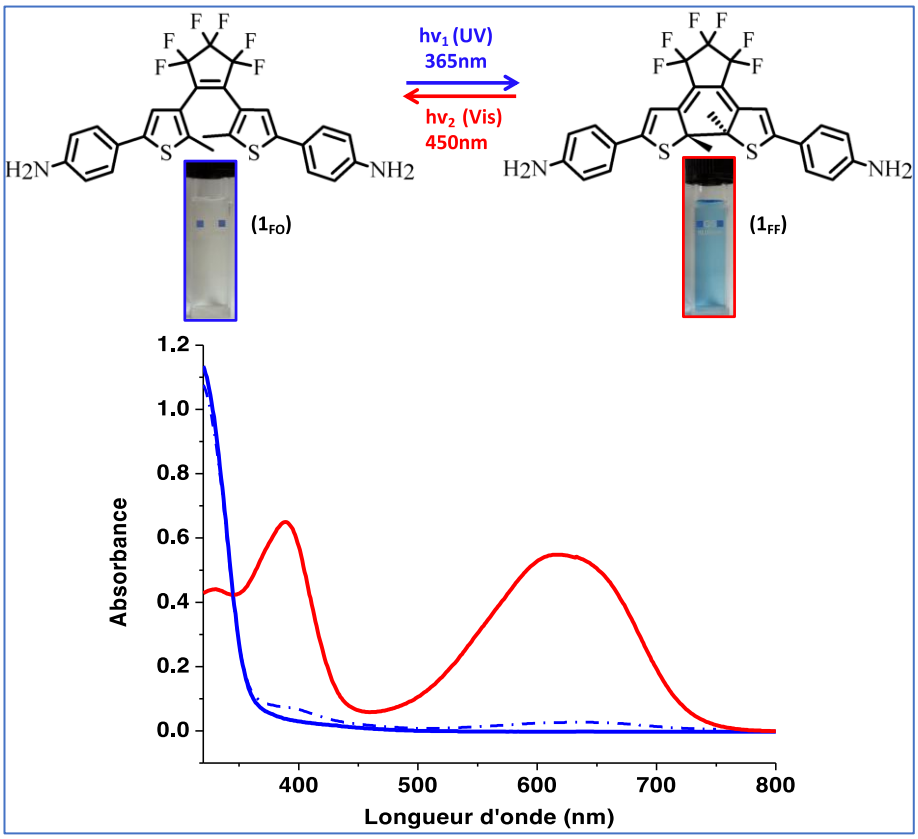


Figure III.3. Spectres d'absorption UV-visible de (1_{FO}) (C= 0.5 mM) dans l'acétate d'éthyle **A)** (ligne continue bleue) avant et (rouge) après 1h d'irradiation UV à 365nm. La courbe bleue ligne discontinue a été obtenue après irradiation de quelques minutes avec la lumière visible (à 450nm).

La voltamétrie cyclique (VC) est une méthode de caractérisation électrochimique qui permet d'estimer l'énergie des orbitales moléculaires d'une espèce électroactive. En effet, lors d'un processus d'oxydation, la HOMO perd un électron lorsque le niveau de fermi de l'électrode est égal à l'énergie de cette orbitale. Son énergie, repérée par rapport au vide, est donc liée au potentiel d'oxydation observé en voltamétrie cyclique et mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel. Le niveau d'énergie d'une électrode au calomel par rapport au vide étant de - 4.68 eV[129], il en découle que l'énergie de la HOMO est reliée au potentiel d'oxydation par E_{HOMO}= - (E_{ox} + 4.68) eV. De même l'énergie de la LUMO est reliée

au potentiel de réduction par E_{LUMO}= - (E_{red} + 4.68) eV. Où E_{red} et E_{ox} désignent les potentiels redox mesurés à l'aide de la voltamétrie cyclique.

Nous avons étudié les comportements électrochimiques de la molécule (1_{FO}) par la voltamétrie cyclique en solution. Pour ce faire, une cellule conventionnelle à trois électrodes a été utilisée avec une grille en acier inoxydable comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé (3 mol.L^{-1} KCl) comme électrode de référence. Des électrodes de carbone vitreux (GC, 3 mm de diamètre) ont été utilisées comme électrodes de travail. Avant toute mesure, les solutions ont été désoxygénées par barbotage d'argon pendant 15 min. L'atmosphère d'argon a été maintenue pendant les mesures.

Dans un premier temps, une électrode de carbone vitreux a été immergée dans une solution d'acétonitrile (ACN) contenant 0.1 mol.L^{-1} d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($TBAPF_6$) comme électrolyte support et 0.5 m mol.L^{-1} de la molécule (1_{FO}) sous sa forme initialement ouverte. Les résultats sont illustrés sur la figure III.4, par les courbes bleues. Dans un deuxième temps, la solution a été irradiée par la lumière UV et les résultats obtenus sont données sur la figure III.4, par les courbes rouges.

La figure III.4 illustre les VC obtenues pour des potentiels positifs. Le voltamogramme cyclique de la FO (bleu) montre un signal redox irréversible à 0.81 V/SCE qui est typique de la chimie d'oxydation des amines aromatiques. La VC de la FF (rouge), obtenue après irradiation de la solution avec de la lumière UV, montre deux pics : un réversible à 0.47 V/SCE et un second pic plus faible et irréversible à 0.87 V/SCE. Le premier pic est associé à l'oxydation du centre photochrome DAE_{FF} et le second est lié à l'oxydation du motif aniline. Les VC dans la plage de réduction (les domaines des potentiels négatifs) (figure III.4B) montrent des signaux irréversibles autour de -1.7 V/SCE et à -1.2 V/SCE pour les formes ouvertes (bleu) et fermées (rouge), respectivement.

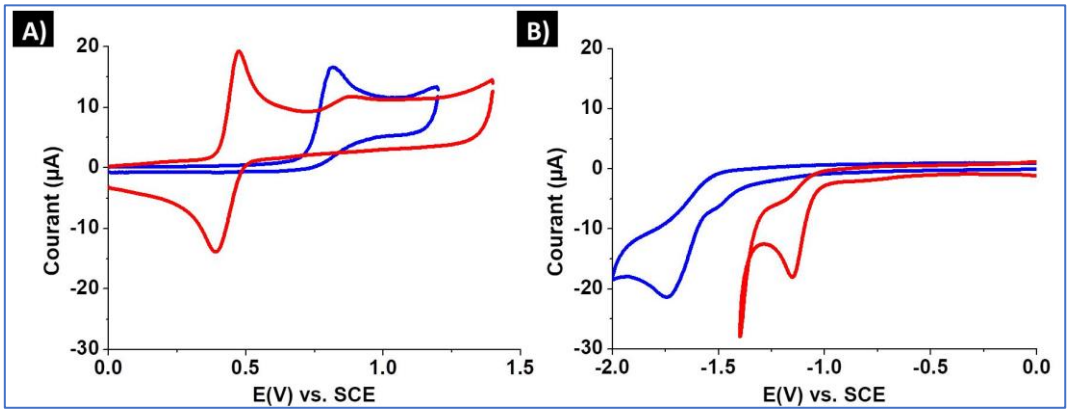


Figure III.4. Comportement électrochimique du diaryléthène sous sa forme ouverte et fermée en solution : Voltamogrammes cycliques de (1_{FO}) où les unités DAE sont dans la forme (bleu) ouverte et (rouge) fermée **A)** en oxydation et **B)** en réduction. Électrolyte support : 0.1 mol.L^{-1} $TBAPF_6$, vitesse de balayage : 0.1V/s.

Ces résultats indiquent que l'énergie de la HOMO de la FF de DAE est proche de - 5.1 eV tandis que celle de la FO, centrée sur le motif aniline est autour de -5.5 eV et que les orbitales moléculaires occupées centrées sur le motif DEA_o sont beaucoup plus basses en énergie. Ces résultats sont proches de ceux rapportés dans la littérature[92]. Par ailleurs, le gap électrochimique du DAE_{FF} est de 1.5 eV alors que celui du DAE_{FO} est proche de 2.6 eV.

Pour la suite et afin de fabriquer des jonctions moléculaires, nous avons greffé la molécule (1_{FO}) sur surface.

1.1.2. Greffage sur surfaces via la réduction de sels de diazonium

La réduction de sels de diazonium, détaillée en chapitre I, partie 3, est un des processus électrochimiques les plus utilisés pour déposer des films sur des surfaces. Depuis sa mise en évidence par Pinson et al., ce processus a pris vite une grande place et est devenu indispensable dans beaucoup de fonctionnalisation de surfaces. Il a amplement été utilisé pour donner naissance à des surfaces modifiées avec plusieurs types de molécules, mais il n'a curieusement encore jamais été utilisé pour immobiliser des molécules photochromes.

Par ailleurs, différentes recherches attestent que les films produits par cette technique ne sont pas des monocouches, mais davantage des multicouches (oligomères) de quelques nanomètres d'épaisseurs qui peuvent varier selon le diazonium et les conditions employées dans l'expérimentation. Un autre atout de cette technique est la création d'une liaison covalente forte entre la surface d'électrode et l'atome de carbone qui portait le groupe N_2^+ ou NH_2 dans le précurseur utilisé.

Dans notre étude, les groupes aniline de la molécule photochrome (1_{FO}) ont été employés pour la génération *in situ* de diazonium et pour le dépôt des couches minces sur des surfaces avec des épaisseurs contrôlées[44,56,57,130,131]. Le sel de diazonium a été directement obtenu dans le même type de cellule électrochimique décrite ci-dessus. Une solution contenant 0.1 $mol.L^{-1}$ de $TBAPF_6$ et 0.5 m $mol.L^{-1}$ de DAE_{FO} a été réalisée dans l'ACN. Ensuite, 10 équivalents de tert-butyl nitrite (tBuONO) ont été rajoutés. A ce stade, il faut laisser au moins 5 minutes entre le premier greffage et l'addition de tBuONO car la formation de diazonium n'est pas immédiate. La solution a été désoxygénée par barbotage d'argon pendant ce temps et l'atmosphère d'argon a été maintenue pendant les mesures.

Les VC de la réduction du sel de diazonium de DAE_{FO} sur des électrodes de carbone vitreux et des électrodes d'or nues sont données sur la figure III.5A et III.5B, respectivement. Sur carbone (III.5A), la VC montre un pic cathodique irréversible centré à 0.13 V/SCE,

attribué à la réduction du cation diazonium. Au cours des cycles suivants, ce pic diminue progressivement. Un comportement similaire est observé sur l'électrode d'or nue (III.5B). Ce comportement est courant pour l'électroréduction des sels de diazonium et indique qu'une couche organique isolante a été déposée sur le substrat.

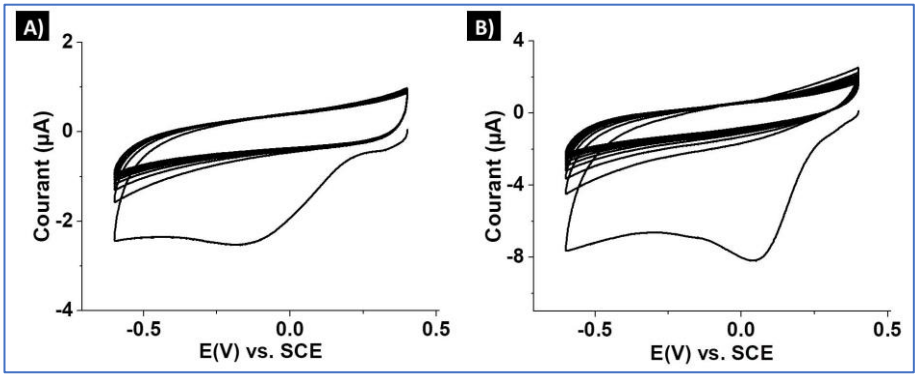


Figure III.5. Voltamogrammes cycliques de l'électroréduction du cation diaryléthène diazonium sur des électrodes **A)** de carbone vitreux et **B)** d'or nus dans l'acétonitrile. Électrolyte support : $TBAPF_6$ 0.1 $mol.L^{-1}$, vitesse de balayage : 0.1 V/s.

Après le dépôt sur surfaces (carbone et or), les films ont été caractérisés par plusieurs méthodes physicochimiques.

1.1.3. Caractérisation à l'état solide

1.1.3.1. Caractérisation électrochimique

La voltamétrie cyclique a aussi la particularité d'être une méthode électrochimique de caractérisation de surfaces d'électrodes fonctionnalisées. Elle permet de révéler le comportement électrochimique d'espèces qui diffusent et transfèrent des électrons à une surface d'électrode. Cette espèce agit ainsi telle une sonde qui transmet des informations sur la couche déposée sur l'électrode. Si l'électrode est modifiée par une couche, la diffusion et le transfert électronique de la sonde seront également impactés. Le signal électrochimique de la sonde redox différera alors de celui qui est perceptible sur une électrode non fonctionnalisée. Les signaux de la sonde redox sur une électrode modifiée peuvent être rangés en quatre types de voltamogramme, visibles sur la figure III.6, qui permettent de révéler diverses informations sur la couche déposée :

- Concernant le cas de la figure III.6A, on observe, un signal plat de la sonde après la fonctionnalisation, à l'inverse de la surface avant fonctionnalisation. Nous pouvons en déduire que la surface fonctionnalisée est entièrement bloquante vis-à-vis de la sonde dans la gamme de potentiel balayé[132].

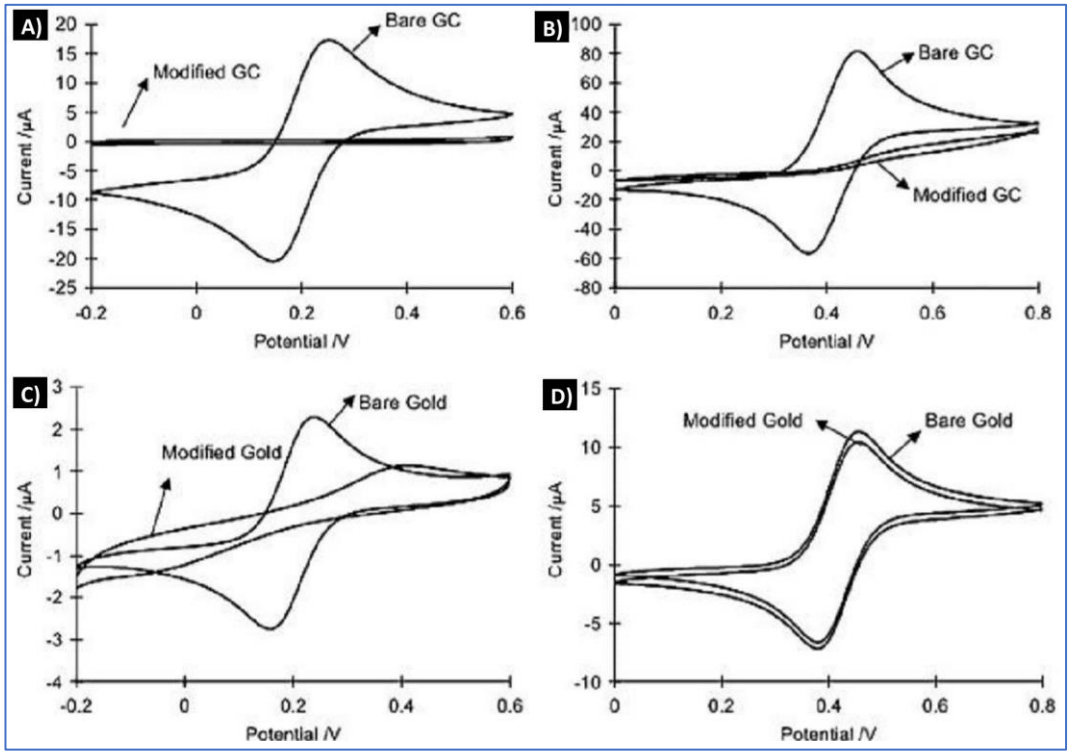


Figure III.6. Voltamogrammes cyclique d'une sonde électrochimique sur différentes surfaces nues (*bare*) et modifiées **A)** couche totalement bloquante, **B)** couche présentant des trous de taille micronique espacés les uns des autres (à l'échelle de temps de l'expérience), **C)** couche partiellement bloquante ou présentant des trous de taille micronique mais proches les uns des autres (à l'échelle de temps de l'expérience), **D)** couche transparente vis-à-vis du transfert d'électron vers la sonde en solution. Adaptée de[65,132].

- Du côté de la figure III. 6B, après fonctionnalisation, la variation du courant de la sonde prend la forme d'une sigmoïde, vers son potentiel d'oxydation initial et aucun courant de réduction n'est visible, une hypothèse à cela est la présence de trous espacés les uns des autres dans le film déposé, chaque trou agit telle une microélectrode ne communiquant pas avec sa voisine (à l'échelle de temps de l'expérience)[132].
- Pour la figure III. 6C, le voltamogramme révèle un signal d'oxydoréduction de la sonde constitué de deux pics de courant scindés par une différence de potentiel entre les deux pics (ΔEp) plus importante et une intensité de courant des pics plus faible. Ce comportement peut être soit dû à la présence d'un film assez fin, au travers duquel la sonde peut faire son échange électronique avec la surface par l'effet tunnel, ce qui est accompagné d'un transfert d'électrons plus lent. Soit à un film plus épais avec de nombreux trous assez proches les uns des autres communiquant les uns avec les autres (à l'échelle de temps de l'expérience)[132].
- Enfin, pour la figure III. 6D, on observe ici que le signal de la sonde (réponse redox) ne change pas après la fonctionnalisation. Cela implique soit qu'il n'y ait pas eu de modification de l'électrode, soit la présence d'un film hyper fin, au travers duquel la

sonde peut faire un échange électronique avec la surface par l'effet tunnel rapide, soit la présence d'une couche d'épaisseur supérieure à la distance de transfert par effet tunnel (5nm) mais conductrice d'électrons ou de trous. Cette conductivité peut être liée à la présence d'un système π-conjugué dopé de type polymère conducteur ou à la présence dans la couche de sites redox, permettant à celle-ci de jouer le rôle de médiateur redox (dans ces deux cas la couche déposée est électroactive). Enfin, ce comportement peut également être le signe que la couche déposée est très poreuse[132].

Les couches de DAE formées sur les électrodes ont été caractérisées par voltamétrie cyclique avec des sondes électrochimiques. Pour ce faire et dans un premier temps, les électrodes modifiées ont été immergées dans des solutions d'ACN contenant l'électrolyte support et 5 m mol.L^{-1} de ferrocène (Fc) ou de décaméthylferrocène (DcmFc) utilisé comme sonde redox. Les signaux obtenus ont été comparés avec ceux des électrodes nues. Dans un deuxième temps, les électrodes ont été exposées à la lumière UV afin d'étudier la photo-activité des films greffés sur la surface. Les signaux obtenus ont été comparés avec ceux obtenus avant irradiation. Ensuite, les électrodes ont été exposées à la lumière visible afin d'étudier la réversibilité du système. Les VC correspondants à ces étapes sont présentées sur la figure III.7.

Comparé aux électrodes nues (courbes noires), la VC du Fc (courbes bleues continues, figure III.7A) et du DcmFc (courbes bleues continues, figure III.7B et III.7C) sur les électrodes modifiées avec les films de DAE_{FO} ne montre pas un signal réversible aux potentiels où ils sont généralement oxydés (0.4 V/SCE pour le Fc et -0.2 V/SCE pour le DcmFc). En effet, la couche formée sur les électrodes empêche l'oxydation de la sonde et par conséquent les signaux sont partiellement bloqués, avec un signal irréversible caractérisé par un ΔEp supérieur à 600 mV. Après irradiation UV, le Fc et le DcmFc présentent des signaux réversibles (courbes rouges) très proches de celui observé sur une électrode nue (signal réversible avec ΔEp proche de 60 mV). Cela indique que certaines unités de DAE_{FF} ont été générées à la surface par irradiation. Ces unités peuvent agir comme des relais d'électrons et/ou générer des trous d'épingle ou bien des nanopores dans la couche initiale, permettant au Fc et au DcmFc d'être oxydés de manière réversible. Le nombre d'unités DAE subissant ce changement est inconnu mais le nombre de nanopores est suffisamment élevé pour que la couche devienne partiellement transparente vis-à-vis du Fc et du DcmFc[132].

Après irradiation avec la lumière visible, les signaux de DcmFc sont partiellement bloqués de nouveau (courbes discontinues bleues), ce qui montre que la photo-commutation

du système est réversible. Cela indique que la perméabilité du film est due à la création de pores par irradiation de la FO et qu'une oxydation directe de la sonde se produit au niveau de l'électrode portant des unités fermées de DAE (une médiation redox peut se produire mais semble moins importante que la perméabilité induite par la lumière car l'électroactivité des unités DAE en forme fermée est proche de 0.4V/SCE et la médiation redox devrait être conduire à des réponses différentes pour le Fc (VC réversible) et le DcmFc (VC avec décalage du potentiel d'oxydation), ce qui ne semble pas être le cas dans les courbes de la figure III.7).

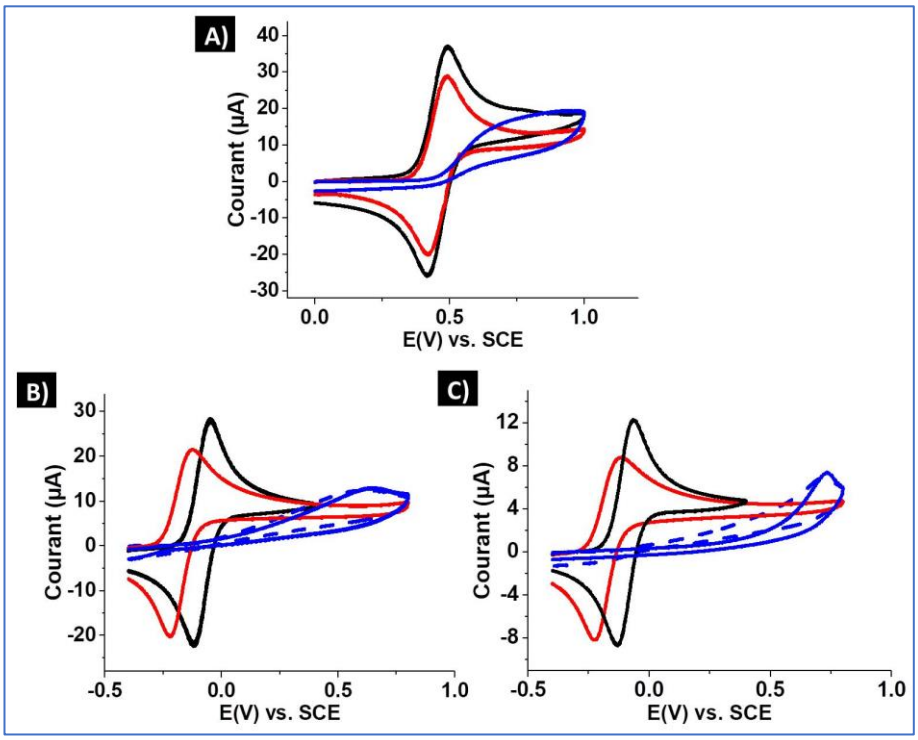


Figure III.7. Réponses électrochimiques dans des solutions 5 m mol.L^{-1} de **A)** ferrocène. **B)** et **C)** décaméthylferrocène dans l'ACN sur des électrodes (noires) nues et modifiées par les DAE (bleues continue) avant et (rouges) après irradiation UV, puis (bleues discontinues) après irradiation visible. **A** et **B** en utilisant une électrode de carbone vitreux et **C** en utilisant une électrode en or. Nombre des cycles : 16 VC dans la plage [-0.8, -0.4] V/SCE ont été utilisés pour le greffage ici. Électrolyte support : 0.1 mol.L^{-1} $TBAPF_6$, vitesse de balayage 0.1 V/s.

Discussion :

La caractérisation électrochimique des films de DAE déposée sur surface a été effectuée dans un premier temps en utilisant le ferrocène comme sonde redox. Les résultats obtenus montrent que nous avons bien réussi à déposer une couche de DAE_{FO} sur l'électrode (blocage partiel de l'oxydation du ferrocène). Le comportement de la sonde a changé après l'irradiation UV et a donné un signal d'oxydoréduction réversible constitué de deux pics séparés par une différence de potentiel légèrement inférieure à celle de l'électrode nue. On observe également une légère diminution de l'intensité des courants des pics. Ces résultats

suggèrent que la couche est devenue partiellement transparente vis-à-vis du Fc (couche devenue conductrice ou couche devenue moins compacte et ayant plus de trous sous l'effet de l'irradiation). Cependant, l'étude de la réversibilité n'a pas été effectuée dans ce cas.

Par ailleurs, le potentiel d'oxydoréduction du Fc est trop proche de celui de la FF de la molécule photochrome (les deux proches de 0.4 V/SCE) et par conséquent, cette sonde ne permet pas de dire pourquoi la couche est devenue transparente après irradiation.

Nous avons donc décidé de refaire ces études en utilisant le DcmFc comme sonde redox cette fois ci (signal d'oxydoréduction est significativement décalé par rapport à celui de DAE : -0.2 V/SCE pour le DcmFc *vs.* 0.4 V/SCE pour le DAE_{FF}). Des résultats similaires à ceux obtenus en utilisant le Fc ont été obtenus (après irradiation à 360nm de la couche, le signal du DcmFc est réversible et ce comportement est réversible puisque la couche redevient bloquante après irradiation dans le visible). Cela nous indique que la commutation du DAE_{FO} en DAE_{FF} génère des nanopores dans la couche. En effet une médiation redox aurait conduit à un décalage du potentiel d'oxydation du DcmFc vers 0.4 V/SCE car l'oxydation de la sonde n'aurait été possible qu'une fois que les unités DAE_{FF} l'aient été également.

Par ailleurs, les propriétés de blocage de la couche peuvent dépendre de l'épaisseur du film, mais cela n'a pas été étudié ici. (A ce stade de l'étude, nous n'avons aucune information concernant les épaisseurs de ces couches ou leurs homogénéités. Nous expliquerons plus tard dans ce chapitre la technique que nous allons utiliser pour estimer les épaisseurs des couches déposées).

Notons également, qu'un déplacement du potentiel redox réversible du DcmFc vers les potentiels les plus négatifs, après l'irradiation UV, est observé par rapport au potentiel de l'électrode nue (courbes rouges sur les deux figures III.7B et III.7C), que nous n'avons pas tenté d'interpréter (il est peut-être dû à un changement de l'électrode de référence).

Pour finir cette courte discussion, nous tenons à souligner le point le plus important que ces expériences démontrent. Une couche de DAE_{FO} a été greffée sur des électrodes d'or ou de carbone par électroréduction de sels de diazonium pour la première fois. Cette couche greffée commute sous l'effet de la lumière de manière réversible. Un certain nombre d'unités DAE_{FO} sont transformées en DAE_{FF} sous irradiation UV et cette transformation génère des nanopores en nombre suffisant et suffisamment rapprochés pour que les signaux électrochimiques de deux sondes redox deviennent réversibles sur cette couche. Une irradiation dans le visible permet de restaurer le caractère bloquant des couches de DAE vis-à-vis de ces sondes.

1.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) représente une méthode de spectrométrie photoélectronique qui comprend la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. Dans une expérience XPS, l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde. L'échantillon diffuse à son tour un photoélectron qui est ensuite détecté. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de définir la composition chimique de l'échantillon.

Cette technique a la particularité de faire des analyses quantitatives offrant la possibilité de connaître la composition élémentaire, l'état chimique et l'état électronique du matériau. Nous pouvons rendre visible la présence en surface des molécules employées lors du greffage, en comparant les spectres obtenus avant et après fonctionnalisation.

Pour caractériser les couches par XPS, des électrodes d'or nues ont été modifiées par des oligomères de DAE_{FO}. Les spectres XPS ont été déterminés avec un système Thermo VG Scientific ESCALAB 250 avec excitation de rayons X microfocalisée utilisant la raie Kα de l'Al (1486.6 eV, taille de faisceau de rayons X utilisés : 500 µm). Les mesures ont été effectuées en dessous de 5.10^{-7} mbar et ont été calibrées par rapport au pic de carbone de contamination C_{1s} qui a été fixé à 285eV. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.8 et le tableau III.1.

Sur le spectre grande échelle qui montre toute la gamme d'énergie de liaison, des pics correspondant au fluor, au carbone, à l'or et au soufre sont observés (figure III. 8A). Les pics d'or sont toujours observables, ce qui suggère que la couche a une épaisseur inférieure à 10nm qui est la profondeur en surface que l'XPS peut sonder. Le spectre haute résolution de S_{2p} montre les doubles pics typiques du soufre : $S_{2p}^{1/2}$ à 164 eV et $S_{2p}^{3/2}$ à 165 eV attribués au soufre des cycles thiophène (figure III.8B). Le spectre haute résolution de F_{1s} affiche un pic à 688 eV qui correspond aux atomes de fluor du DAE (figure III.8C). Le spectre haute résolution de C_{1s} (figure III.8D) montre deux pics principaux à 285 eV et 291 eV attribués aux atomes de carbone aromatiques et aux atomes de carbone liés au fluor, respectivement, et cela suggère à nouveau que les unités de DAE sont les éléments constitutifs de la couche. Le pic N_{1s} à 400 eV dont le signal est très faible (bien qu'il ne s'agisse pas d'un spectre haute résolution, figure III.8E) peut confirmer que la réaction d'électro-greffage est presque terminée et qu'aucun groupe azo n'est présent dans le film (présence d'un seul pic à 400 eV alors que le signal de groupe azo est généralement observé à 402-404 eV[133]. Elle suggère par

conséquent que certains groupes amines n'ayant pas réagi peuvent être impliqués en tant que groupes terminaux de la couche.

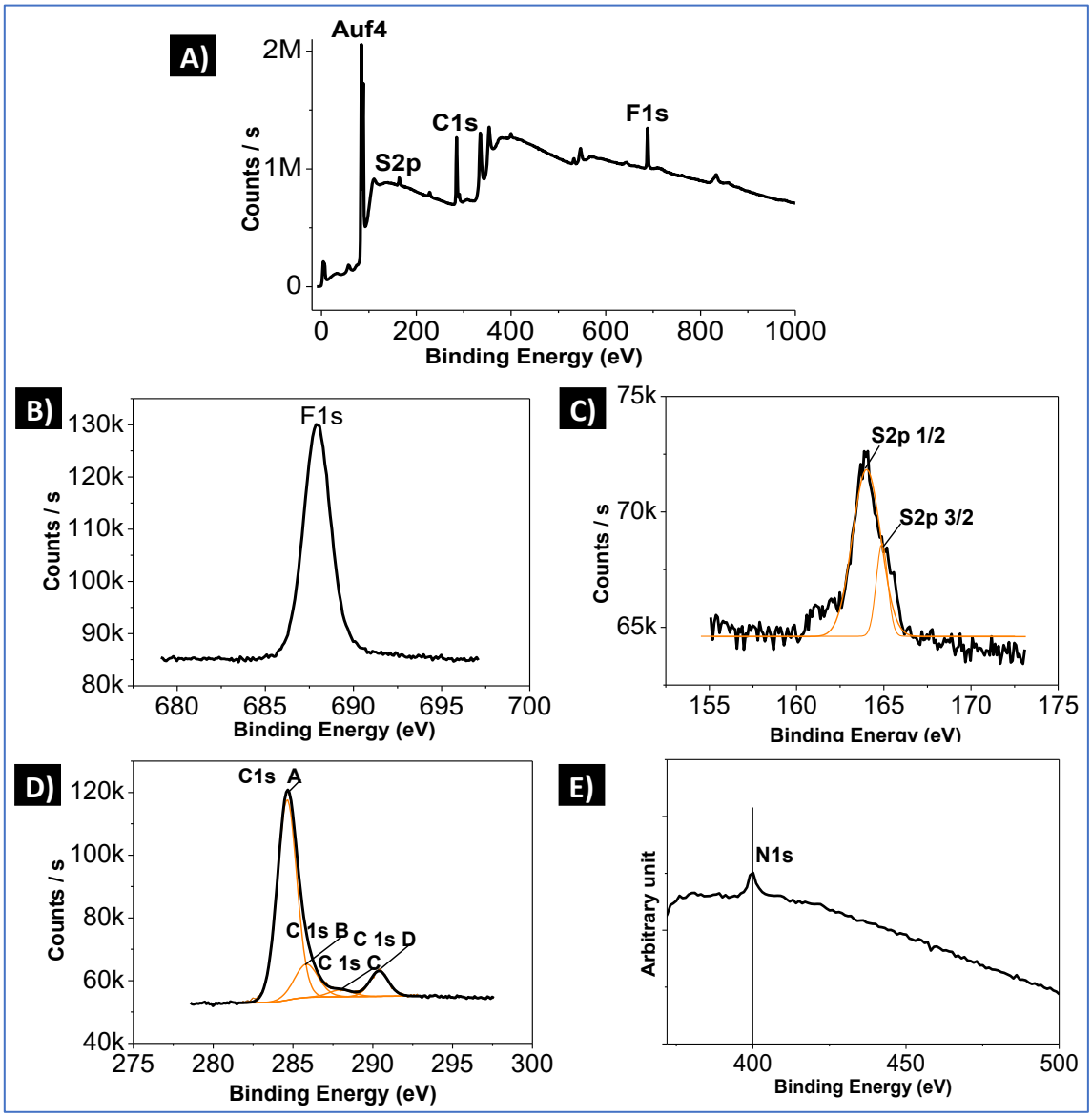


Figure III.8. Caractérisation XPS de la surface d'or modifiée par des oligomères de DAE. **A)** spectre XPS grande échelle qui montre toute la gamme d'énergie. **B)** Spectre XPS haute résolution de soufre S_{2p}. **C)** Spectre XPS haute résolution de fluor F_{1s}. **D)** Spectre XPS haute résolution de carbone C_{1s}. **E)** Spectre XPS de l'azote N_{1s}. L'épaisseur de cette couche a été mesurée par AFM et est de ~ 8nm, les détails des mesures seront donnés dans la sous-section suivante.

Tableau III.1. Les données XPS pour la couche greffée de DAE montrant les énergies de liaison et les % atomiques.

Élément	Au_{4f}	F_{1s}	S_{2p}	C_{1s} A	C_{1s} B	C_{1s} C	C_{1s} D
BE (eV)	84	688	164	285	286	288	291
% atomique	11.66	14.33	4.44	48.93	10.00	2.06	5.91

Ensuite, nous avons calculé les rapports atomiques théoriques dans l'hypothèse où la couche formée est constituée de molécules de DAE afin de les comparer avec ceux obtenus

expérimentalement à partir des données de l'XPS. Les rapports atomiques obtenus sont présentés dans le tableau III.2.

Le rapport fluor/soufre calculé (F/S) est d'environ 3.2 et la valeur théorique attendue est de 3. Les rapports expérimentaux (C/S) et (C/F) sont d'environ 15 et 4.6 et les valeurs théoriques sont 13.5 et 4.5, respectivement. Une analyse plus en détail, des signaux haute résolution qui correspondent aux atomes de carbone et de fluor donnent des rapports de 2.4 et 8.2 pour $(F_{688eV})/(C_{291eV})$ et $(C_{285eV})/(C_{291eV})$, respectivement, où C_{291eV} qui désigne l'intensité de signal des atomes de carbone liés au fluor et C_{285eV} qui est le signal des atomes de carbone aromatique pour la couche DAE greffée sur la surface. Les valeurs théoriques calculées pour une couche de DAE pour les mêmes rapports atomiques sont 2 et 8, respectivement (tableau III.2). Il existe donc un bon accord entre les différents rapports atomiques théoriques du DAE déposé en surface et les rapports atomiques expérimentaux, et cela confirme et montre bien la présence de la molécule de diaryléthène sur la surface.

Tableau III.2. Rapport atomique calculé à partir des données expérimentales et de la théorie.

Rapports atomique	Expérimentaux	Théoriques
F/S	3.2	3
C/S	15	13.5
C/F	4.6	4.5
F_{688eV}/C_{291eV}	2.4	2.00
C_{285eV}/C_{291eV}	8.2	8.00

Les mêmes analyses XPS ont été réessayées sur un autre échantillon en utilisant les mêmes paramètres de l'électro-greffage. Notre but est d'obtenir le spectre XPS haute résolution de N_{1s} que nous n'avons pas effectué dans les analyses précédentes. Les résultats obtenus sont illustrés dans les annexes (partie B1) de ce manuscrit alors que le spectre de N_{1s} est illustré sur la figure III.9. Nous pouvons donc clairement remarquer que nos résultats sont facilement reproductibles et confirment les conclusions que nous avons données précédemment. Cependant, un autre résultat qui peut être relevé grâce à cette deuxième analyse d'XPS est la diminution du rapport N/S après greffage : le rapport initial de 2 ($2N_2/2S$) dans le diazonium généré *in situ* diminue à 0.39 pendant l'analyse de la surface modifiée, indique que les groupements N_2^+ sont libérés des autres groupements de la molécule lors du greffage. Nous pouvons également noter l'absence d'un pic N_{1s} à 403.8 eV correspondant à l'azote du cation diazonium[134] ou des pics correspondant aux groupements –N=N–, ce qui exclut la possibilité de liaison –N=N– par un mécanisme cationique comme interprétation possible de la présence d'azote[44,135]. Toutefois, le pic N_{1s} à 400 eV montre des

groupes amino sur la surface et son signal reste élevé par rapport à celui aperçu dans d'autres couches greffées suivant la même procédure (la référence[67] et le signal N_{1s} de la molécule 1-(2-bisthienyl) benzène (BTB) qui sera présenté dans le chapitre IV de ce manuscrit). Comme nous l'avons suggéré, ce pic peut être attribué à des groupes amino qui sont restés comme groupes terminaux de la couche greffée et qui n'ont pas réagi avec le tert-butyl nitrite, puisque le DAE possède deux groupes aniline.

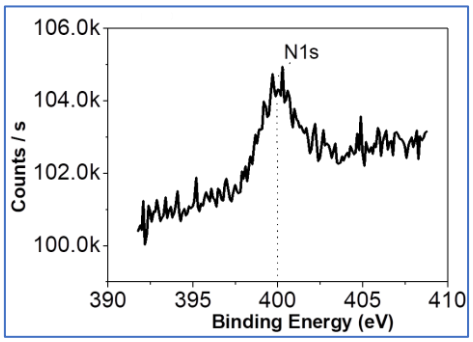


Figure III.9. Caractérisation XPS de la surface d'or modifiée par des oligomères de DAE. Spectre XPS haute résolution de l'azote N_{1s}.

Pour résumer, les résultats de l'XPS confirment en outre qu'un film de DAE a été bien greffé sur la surface d'or *via* l'électroréduction du diazonium généré *in situ* à partir de la molécule (1_{FO}), et que la composition du film formé correspond à ce qui est attendu.

Par ailleurs, l'épaisseur de la couche déposée sur l'or peut être contrôlée en changeant les conditions électrochimiques de dépôt, (cela sera montré en détail dans ce qui suit). En effet, le contrôle de l'épaisseur de la couche en modifiant les conditions de dépôt a déjà été largement démontré (sur des électrodes en or et en carbone)[44,56,57,130,131]. Dans le présent travail, nous allons vérifier les épaisseurs de la couche en modifiant les conditions de dépôt (le nombre des cycles de greffage) uniquement sur des électrodes en or. Pour cela, l'épaisseur des différentes couches générées a été mesurée par la microscopie à force atomique (AFM). En plus des mesures des épaisseurs, dans le cadre de cette thèse l'AFM nous a fourni également des informations directes sur l'état de surface (homogénéité et rugosité).

1.1.3.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique qui permet d'avoir plusieurs informations sur la surface telles que la rugosité et la topographie avec une haute résolution. En effet, cette technique est non restrictive vis-à-vis de la nature de la surface à étudier et la résolution est suffisante pour nos études (<1nm en z). Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à l'épaisseur de la couche greffée en utilisant plusieurs méthodes en fonction de la forme et des dimensions de la surface à analyser. Deux méthodes seront utilisées ici afin de mesurer les différentes

épaisseurs de la couche greffée. La première est une technique très utilisée dans notre équipe, c'est celle de la marche d'or lithographiée, et la deuxième est la technique de *scratching*[136].

Suivant la première technique, nous avons greffé les molécules sur des bandes en or dont les dimensions sont 20 µm x 2 cm et 45nm d'épaisseur sur du Si/SiO_2 comme substrat (figure III.10A). Cette microélectrode va permettre une mesure facile des épaisseurs qui peuvent être déduites par simple soustraction des épaisseurs mesurées sur les sections horizontales des marches avant greffage (sur l'or nue) et après greffage. Un exemple exploitant cette méthode est donné sur la figure III.10, et sera détaillé dans ce qui suit.

La figure III.10A et III.10B montre un exemple de deux images AFM avant et après le greffage des couches ainsi que les histogrammes des hauteurs tracés par le logiciel SPIP.

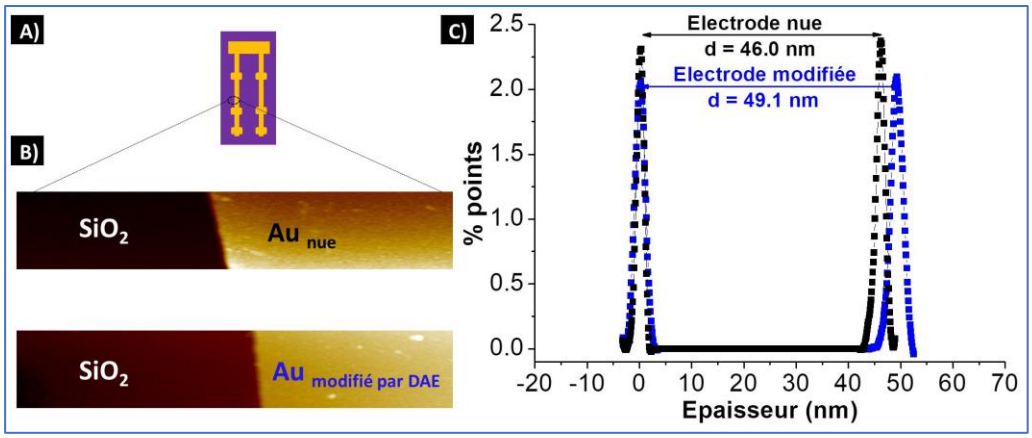


Figure III.10. A) Schéma qui illustre les microélectrodes utilisées. **B)** Images AFM réalisées en mode *tapping* de la topographie de la marche d'une bande d'Au nue et une bande d'Au fonctionnalisée par des molécules DAE déposées électrochimiquement en utilisant : plage de scan : [-0.8, -0.4] V/SCE, nombres des cycles : 5VC, vitesse de balayage : 100mV/s. **C)** Analyse statistique des images AFM correspondantes montrant une épaisseur de 3.1nm du film déposé.

D'abord, une imagerie AFM a été réalisée sur une bande d'or nue qui doit tout d'abord être étudiée avec le profil d'ajustement gaussien pour estimer la hauteur statistique d'Au évaporée sur les plaquettes de silice (III.10C, courbe noire). Ensuite, une imagerie AFM a été réalisée sur les bandes d'Au modifiées par une couche de DAE, et la même analyse a été répétée par le logiciel SPIP (III.10C, courbe bleue). Dans ce cas, toutes les images AFM sont faites en mode *tapping* (afin d'éviter toute détérioration de la couche moléculaire lors du balayage). L'épaisseur des couches moléculaires électro-greffées sur les bandes d'Au peut être extraite en comparant la hauteur statistique de la couche d'or nue et la hauteur statistique d'or modifiée par le DAE. En effet, l'histogramme de hauteur contient trois pics : le premier, situé autour de 0nm, représente la tranche de silice, tandis que le second pic, à 46nm, correspond à l'électrode d'Au nue. Le troisième à 49.1nm est l'histogramme de la hauteur de la bande Au plus la couche de DAE électro-greffée, et montre, en soustrayant l'épaisseur de la bande Au,

qu'une couche DAE de 3.1nm a été déposée. Donc lorsqu'on électro-greffe de DAE dans l'acétonitrile en appliquant 5 cycles sur une plage de scans entre -0.8 V/SCE et 0.4 V/SCE et une vitesse de 100 mV/s, on arrive à déposer une couche mesurant 3.1nm d'épaisseur environ (tableau III.3).

Tableau III.3. Paramètres de greffage des oligomères DAE sur l'or : plage de balayage des voltamogrammes, nombre des cycles, vitesse de balayage, et épaisseur des couches calculés par AFM.

	Plage de scan (V/SCE)	Nombre des cycles	Vitesse de scan (mV/s)	Épaisseurs calculées par AFM (nm)
Greffage 1	[-0.8 – 0.4]	5	100	3±1
Greffage 2	[-0.8 – 0.4]	16	100	9±1

D'autres molécules ont été greffées sur des grandes surfaces d'or nues (45nm d'épaisseur sur du Si/SiO_2 comme substrat) et les mesures d'épaisseurs ont été obtenues en utilisant la technique du *scratching* qui est la deuxième méthode que nous avons utilisée afin de mesurer les épaisseurs de la couche formée sur la surface. Cette méthode a été initialement développée par McCreery et al. et a été très souvent utilisée dans la littérature pour mesurer les épaisseurs de couches organiques déposées par électroréduction de sels de diazonium[136]. Celle-ci consiste à appuyer par une pointe AFM réglée en mode contact sur la surface à analyser avec une force importante et contrôlée. Il en résulte des rayures et donc une élimination de la couche organique, sans dégradation de la surface inorganique. L'analyse de la profondeur de cette zone, en reprenant une image AFM de la surface scratchée en mode *tapping* cette fois-ci, et en mesurant les sections horizontales des bandes d'or modifiées et nues, donne alors une estimation de l'épaisseur du film déposé. Un exemple exploitant cette méthode est donné sur la figure III.11, et sera détaillé dans ce qui suit.

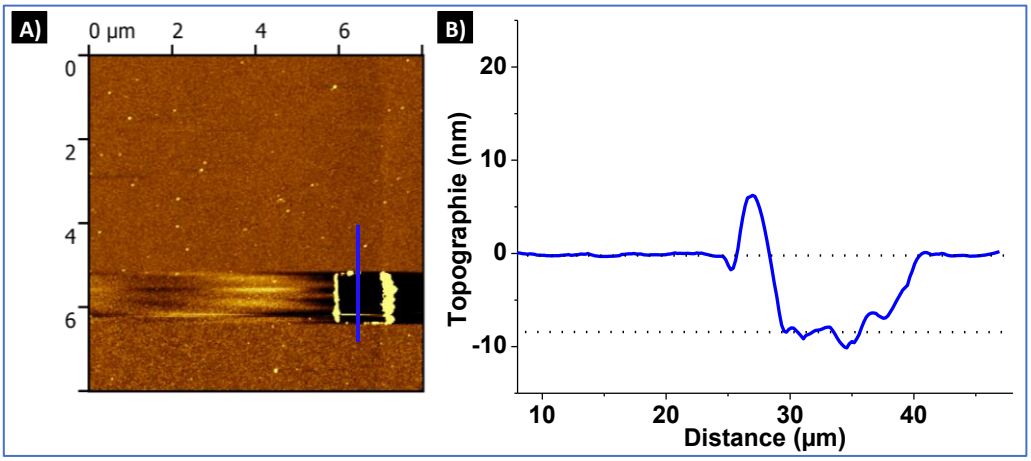
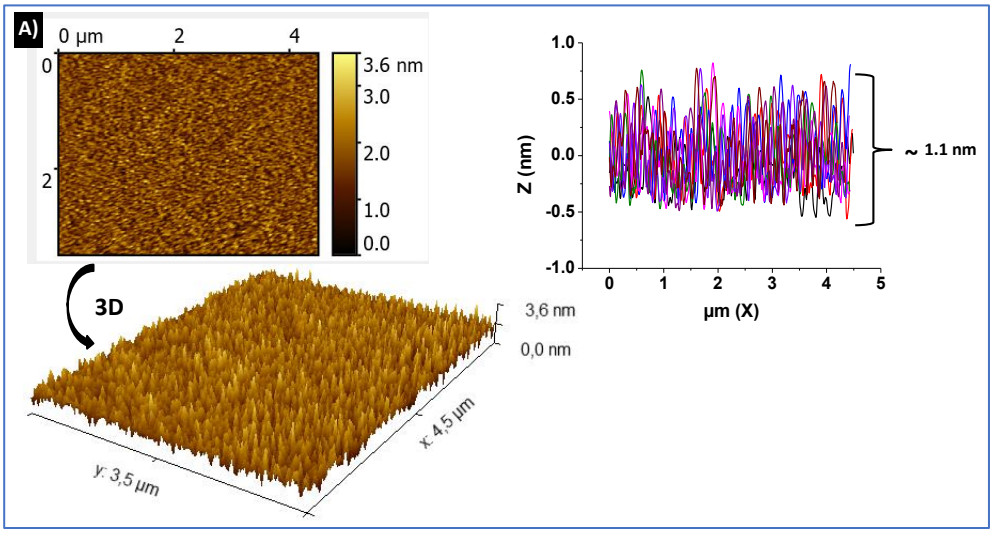


Figure III.11. **A)** Image AFM réalisée en mode *tapping* de la topographie d'une surface modifiée par des molécules de DAE puis grattée avec la pointe AFM (carré noir). **B)** un profil de ligne est réalisé et cette image

AFM montrant l'épaisseur de la couche déposée électrochimiquement en utilisant : plage de scan : [-0.8, -0.4] V/SCE, nombre des cycles : 16 VC, vitesse de balayage : 100mV/s montrant une épaisseur de 8 à 9nm.

La figure III.11A montre une image AFM d'une surface d'Au modifiée avec des molécules de DAE après la réalisation de la rayure sur une surface de 1x1 μm^2 à l'aide d'une pointe AFM réglée en mode contact en appliquant une tension de 3 V (c'est la tension de déflexion du faisceau laser par la pointe). Cette tension a été testée auparavant pour qu'elle génère une force suffisante pour une élimination de la couche organique, sans dégradation ou pénétration de la surface métallique d'or. Suite à cela, la topographie de la surface est analysée par AFM avec la même pointe mais cette fois-ci en utilisant le mode *tapping* pour imager une zone plus grande (7x7 μm^2 dans cet exemple) qui montre le *scratch*. Le profil de ligne de la partie grattée figure III.11B montre clairement la présence d'une marche, celle-ci correspond à l'épaisseur du film de DAE, nous pouvons lire une épaisseur de 9nm. Donc lorsqu'on électro-greffe le DAE dans l'acétonitrile en appliquant 16 cycles sur une plage de scans entre -0.8 V/SCE et 0.4 V/SCE et une vitesse de 100 mV/s, on arrive à déposer une couche mesurant 9nm d'épaisseur environ (tableau III.3).

En plus du fait qu'elle permet d'avoir accès à l'épaisseur de la couche greffée, l'AFM permet aussi d'avoir plusieurs informations sur la surface telles que la rugosité, et la topographie. En effet, l'image AFM de la topographie de la surface modifiée ainsi que les lignes de profils correspondant nous montrent qu'avec nos conditions expérimentales on arrive à déposer une couche d'DAE avec une rugosité de 1nm environ (III.12A). Ce résultat est proche de la valeur de la rugosité d'or nue déposée par évaporation directe par faisceau d'électrons (*e-beam*) sur des surfaces de Si/SiO_2 et qui est à autour de 0.8nm (III.12B).



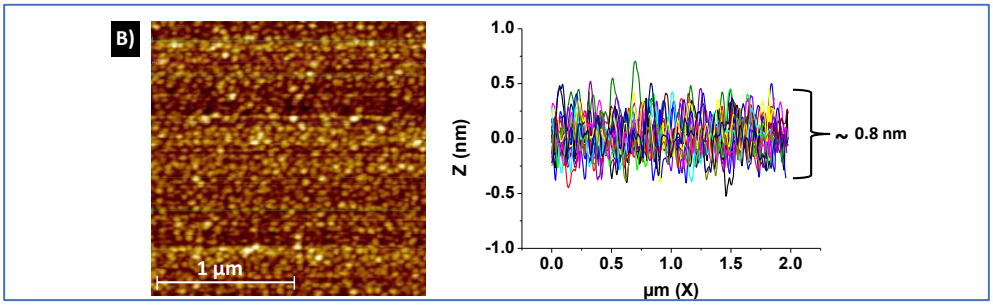


Figure III.12. Image AFM qui montre la topographie d'électrodes **A)** en or fonctionnalisées par des molécules de DAE 3.5x4.5 µm^2 (~ 9nm d'épaisseur) et une rugosité de 1.1nm sur l'image 3D ainsi que sur les courbes qui correspondent aux lignes de profil de l'image 2D, **B)** en or nue avec les lignes de profil sur l'image qui montre une rugosité de 0.8nm pour l'or nue.

Pour résumer, nous avons montré que des couches ultra-minces incorporant le photochrome DAE peuvent être facilement déposées sur diverses surfaces (carbone et or) par électroréduction du sel de diazonium. Les groupes aniline de la molécule (1_{FO}) ont été employés pour la génération *in situ* de diazonium et pour le dépôt des couches sur surface (schéma III.4). Nous avons relevé aussi que l'épaisseur de la couche DAE formée sur les électrodes d'or peut être facilement modifiée en changeant les conditions de dépôt pour obtenir des épaisseurs bien contrôlées[44,56,57,130,131]. Cependant, une mesure de l'épaisseur de la couche déposée après greffage est toujours nécessaire car l'épaisseur peut varier malgré l'utilisation des mêmes paramètres lors du greffage. Nous avons par ailleurs montré que les couches de DAE greffées sur des électrodes de carbone et d'or photo-commutent de manière réversible bien qu'elles soient irradiées à l'état solide.

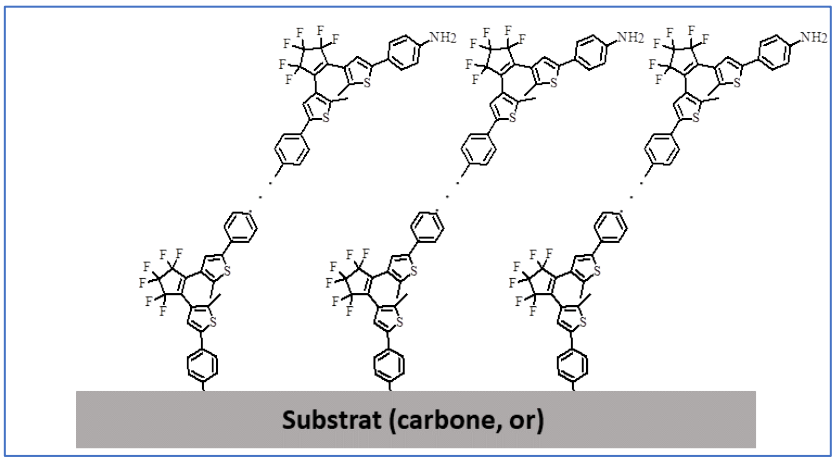


Schéma III.4. Illustration schématique d'une couche idéalisée de DAE obtenue après électroréduction du sel de diazonium correspondant.

Pour la suite, de telles couches, nommées oligomères $(DAE)_{x\ nm}$, où l'indice x indique l'épaisseur en nm sur la *bottom* électrode, ont été greffées sur une électrode d'or nue et une pointe C-AFM a été employée comme électrode supérieure pour compléter les jonctions moléculaires. Ce dispositif, qui a été mis en place lors des travaux de cette thèse, va permettre

d'étudier les propriétés de transport des couches photo-actives incorporant des unités diaryléthène et dont les épaisseurs des couches sont variées.

Nous avons choisi de travailler sur deux épaisseurs en particulier : 3nm (DAE_{3nm}) et 9nm (DAE_{9nm}). Ceci ayant pour but de former deux jonctions dont les régimes de transport sont différents (en-dessous et au-dessus du régime tunnel pour 3nm et 9nm, respectivement).

2. Études des propriétés de transport par C-AFM des jonctions moléculaires incorporant des oligomères de DAE avec des épaisseurs variées

2.1. Mise en place et calibration du dispositif C-AFM

Nous avons effectué les mesures *I(V)* par le biais du microscope NanoObserver AFM (CSInstruments AFM Microscopes, France). Des pointes conductrices Cr_{5nm}/Pt_{25nm} (fréquence de résonance 13 kHz, rayon de courbure de la pointe inférieur à 25nm, constante de force 0.2 nN/m, référence CONTPt de chez Budgetsensor) ont été utilisées comme *top* électrodes pour compléter les jonctions moléculaires. Ce rayon de courbure très faible permettra 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) et par conséquence un contact avec quelques centaines de molécules de la surface. La tête AFM a été maintenue sous atmosphère inerte (argon) pendant les mesures. Le placement des pointes conductrices à un point de contact fixe (un point d'intérêt sur l'échantillon) permet de former des nanojonctions. Pour réaliser un contact souple et reproductible, la force d'appui a été ajustée à environ 2.5 nN[137] et mesurée par des courbes de force-distance avec le logiciel de contrôle NanoSolution (une procédure détaillée est donnée dans les annexes, partie B2). Cette force a été utilisée pour toutes les mesures effectuées. La polarisation a été appliquée sur le substrat d'Au, et la pointe a été mise à la masse. La conductivité locale peut être déterminée en balayant la tension entre la *bottom* électrode et la pointe pour recueillir des courbes *I(V)*.

Toutes les courbes *I(V)* ont été enregistrées en mode contact C-AFM. Dans ce mode, la tension interne est fournie par le contrôleur du microscope et le courant est mesuré par l'amplificateur avec une sensibilité du courant qui est limitée à ± 10 nA, et par conséquent tout courant mesuré au-delà de 10 nA ne sera pas détecté en utilisant ce mode. Une amélioration de détection en changeant le mode sera utilisée et détaillée lors des travaux du chapitre IV. Une courbe *I(V)* de calibration, réalisée sur un substrat métallique ayant une résistance de 68MΩ placée en série, est présentée à la figure III.13. Nous pouvons y apercevoir une ligne parfaitement droite et la résistance attendue.

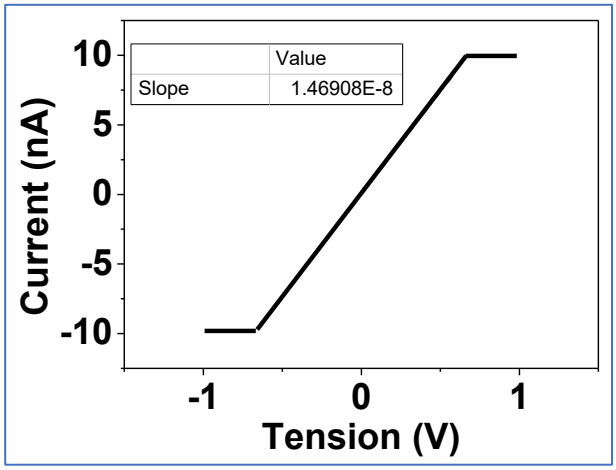


Figure III.13. Courbe *I(V)* de calibration réalisée par C-AFM sur un substrat métallique ayant une résistance de 68MΩ ($1/1.4710^{-8}$) placée en série.

Des analyses de calibration visant à tester le bon fonctionnement de notre dispositif ont été réalisées en mode contact C-AFM sur des échantillons de calibration. Pour cela, nous avons effectué des courbes *I(V)* sur des monocouches d'alcanethiol greffées par trempage sur des électrodes d'or (un standard d'étalonnage efficace). Un exemple des courbes acquises et moyennées est donné dans la figure III.14. Les courbes obtenues présentent une conductivité similaire à celle donnée dans la littérature pour les mêmes monocouches d'alcanethiols de différentes longueurs (avec un nombre de carbone n= 6, 8 et 10)[138]. Une fois les mesures électroniques effectuées, tous les échantillons sont stockés sous vide.

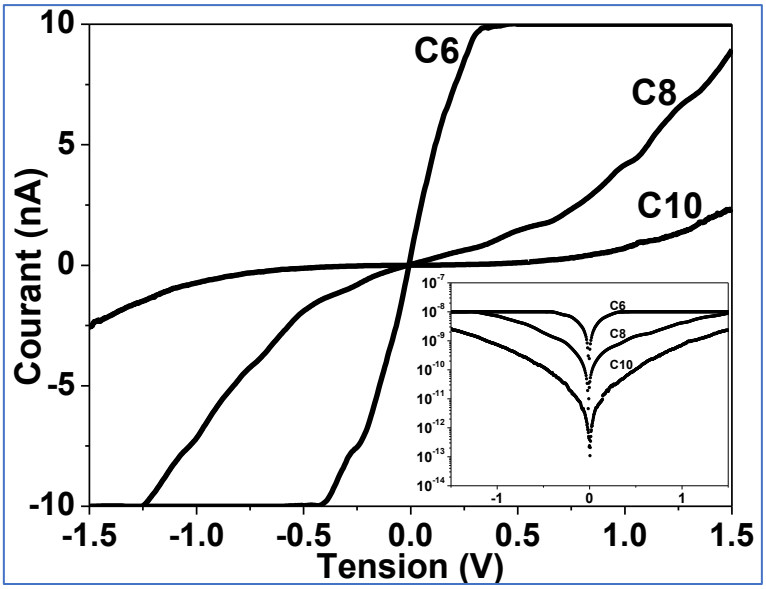


Figure III.14. Caractéristiques *I(V)* de calibration réalisée par C-AFM représentatifs des jonctions moléculaires Au-alcanethiol-pointe C-AFM pour C_6, C_8 et C_{10}. En insert, les mêmes courbes au format log*I*=f(*V*).

Quant à l'irradiation des échantillons photo-actifs, la même lampe avec les mêmes filtres décrits dans l'introduction du chapitre II et dans les annexes (partie A) de ce manuscrit

a été utilisée. Les molécules ont été irradiées sur environ 1 cm^2 à une puissance de 150mW/cm^2, (1h à 365nm et 0.5h à 450nm). En raison de la taille et de la conception du dispositif C-AFM et du dispositif d'irradiation utilisé, il n'était pas facilement possible de rapprocher la source lumineuse de la jonction formée entre les électrodes d'or et la pointe C-AFM, ainsi l'irradiation lumineuse n'a pas été effectuée quand les jonctions moléculaires sont établies (la pointe C-AFM en contact avec la couche). Nous avons donc déplacé l'échantillon et effectué l'irradiation *ex situ* dans le dispositif dédié qui est situé à proximité du microscope NanoObserver AFM tout en gardant l'échantillon à l'abri de la lumière autre que celle venant de l'irradiation de la lampe.

Nous avons donc utilisé le C-AFM (schéma III.5) pour étudier les propriétés de transport des couches à base de diaryléthène (DAE_{3nm}) et (DAE_{9nm}), dans les états photo-stationnaires OFF (couches initialement greffées et non irradiées ou bien irradiées par la lumière visible, DAE_{FO}, cet état photo-stationnaire correspond à un maximum d'unités photochromes en FO) et ON (couches irradiées par la lumière UV, DAE_{FF}, cet état photo-stationnaire correspond à un maximum d'unités photochromes en FF).

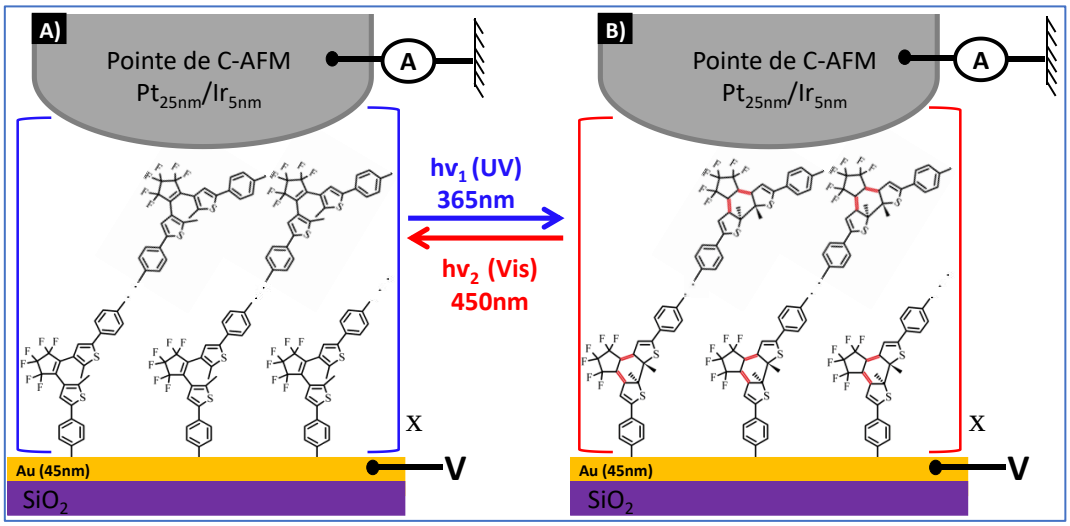


Schéma III.5. Schémas qui illustrent des Jonctions moléculaires **A)** état ON et **B)** état OFF de SiO_2/Au_{45nm}/oligomères $(DAE)_{x\ nm}$/pointe de C-AFM(Pt_{25nm}/Ir_{5nm}), où x désigne l'épaisseur de la couche électro-greffée (les unités DAE dans la couche ne sont pas aussi organisées que celles décrites dans cette représentation idéale).

Pour chaque épaisseur, les mesures ont d'abord été faites avec des couches déposées à partir d'une solution contenant du DAE sous sa FO. Dans ce cas l'encombrement stérique entre les deux méthyls empêche les thiophènes et la double liaison du cyclopentène d'être coplanaires. Ainsi, il n'y a pas de chemin conjugué entre les deux thiophènes, et ils sont électriquement déconnectés. Par conséquent, cette forme correspond à un état isolant (l'état OFF) du commutateur.

Ensuite, les jonctions ont été irradiées par la lumière UV à 365nm, et les courbes *I(V)* ont été à nouveau réalisées. Enfin et pour étudier la réversibilité, les deux jonctions ont été illuminées par une irradiation de lumière visible à 450nm et les mesures ont été refaites. Pour chaque jonction, des centaines de courbes *I(V)* ont été enregistrées à plusieurs endroits différents (de 5 à 15) avant et après l'irradiation. Les courbes acquises sont ensuite moyennées en éliminant certaines courbes (une dizaine) en raison de la dérive latérale de la configuration C-AFM et environ 200 à 500 courbes *I(V)* (mécaniquement stables) sont utilisées pour les statistiques.

2.2. Étude des propriétés de transport des oligomères à base de DAE_{3nm}

La figure III.15 montre la superposition des courbes *I(V)* enregistrées pour la jonction DAE_{3nm} avant et après irradiation par la lumière UV. Ensuite, une moyenne de courbe a été retirée. Une analyse similaire a été faite sur l'ensemble des courbes *I(V)* obtenues des toutes les jonctions étudiées. Dans ce qui suit, nous allons présenter que les courbes moyennes et l'ensemble des courbes obtenues sera donné en annexes (partie B3).

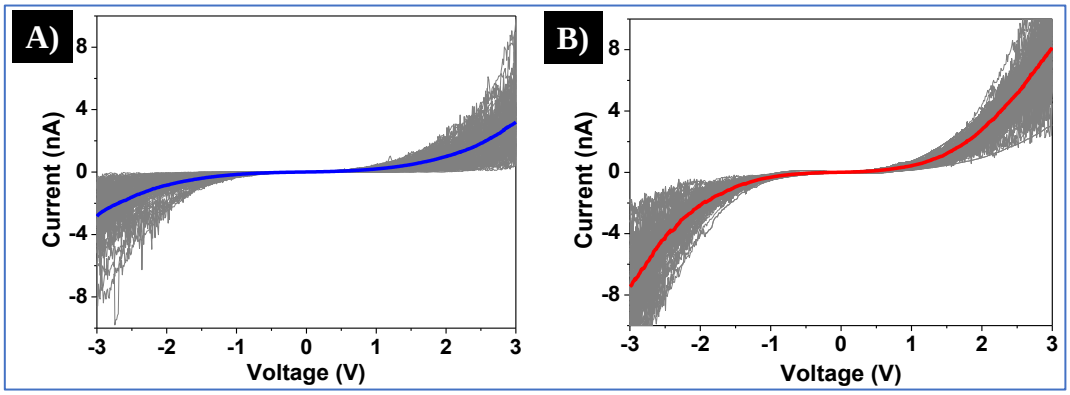


Figure III.15. Courbes *I(V)* mesurées par C-AFM **A)** avant et **B)** après irradiation UV de DAE_{3nm}.

La figure III.16 compare les courbes moyennes *I(V)* obtenue par une jonction moléculaire formée par une couche mince de DAE_{3nm} avant (courbe n°1, bleu) et après (courbe n°2, rouge) irradiation à 365nm. Ces courbes indiquent que le courant dépend de l'état d'isomérisation de la couche. Le courant est de 3 nA à 3V lorsque les unités photochromes sont dans leur FO (état OFF), alors que celui mesuré lorsque la couche a été irradiée par des rayonnements UV augmente jusqu'à environ 8.5 nA au même potentiel. Ensuite, le courant revient à sa valeur d'origine après irradiation par la lumière visible (courbe n°3, bleu). En effet, quand la couche est irradiée par la lumière ultraviolette, les unités de DAE absorbent cette lumière, une réaction de photo-cyclisation se produit et la conjugaison s'étend maintenant sur toute la molécule. Par conséquent, cette FF correspond à un état

conducteur (l'état ON) du commutateur. Les courbes n°3 (bleue) et n°4 (rouge) ont été obtenues après irradiation une deuxième fois de la couche par la lumière visible puis UV, respectivement. Elles se superposent aux courbes n°1 et n°2.

Ce processus est réversible, comme cela est illustré dans la figure III.16B. La jonction utilisant un film de 3nm de DAE peut donc être commuté de façon réversible entre deux états avec un rapport ON/OFF de courant de 3.

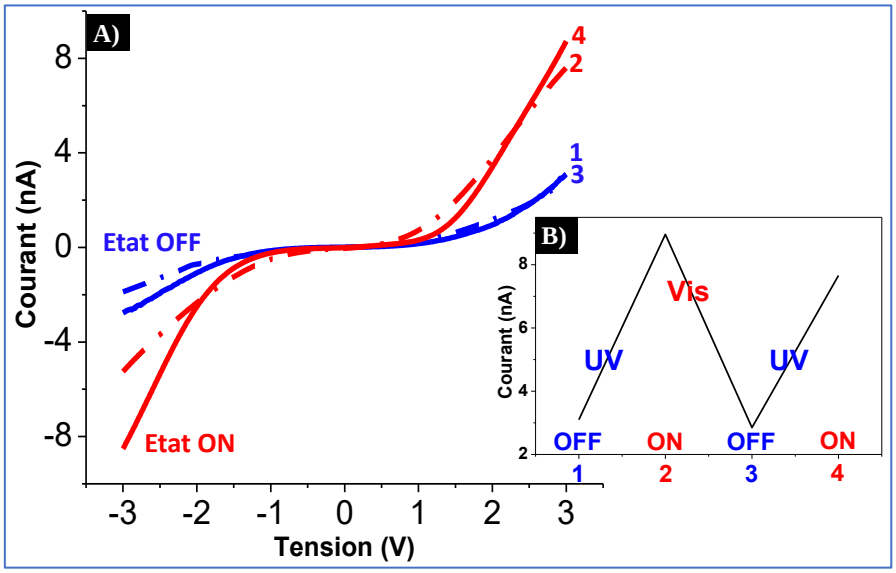


Figure III.16. A) Caractéristiques *I(V)* (bleu) avant et (rouge) après irradiation UV de DAE_{3nm} mesurées par C-AFM à 3 V. **B)** Les cycles de réversibilité pour les courbes correspondantes. Les chiffres 1, 2, 3 et 4 indiquent les 4 états obtenus successivement après irradiation par la lumière UV et visible.

Le rapport ON/OFF peut être calculé théoriquement. En effet, si le transport se produit par un transport tunnel direct, la densité de courant *(J)* entre les deux électrodes décroît exponentiellement selon la relation *:* $J = J_0 \exp(-\beta d)$, où d désigne l'épaisseur de la couche (d=1.68nm pour le DAE étudié[92]) et β le facteur d'atténuation[85] [81]. Prenons une jonction à une seule molécule photochrome, et supposons un facteur d'atténuation $\beta_{OFF=}$ $9nm^{-1}$ pour la FO (cette valeur de β est caractéristique de système non conjugué[78]) et $\beta_{ON=}$ $3nm^{-1}$ pour la FF (un consensus existe dans la littérature pour prendre cette valeur de β pour des systèmes conjugués[79]). Un rapport ON/OFF théorique supérieur à 10^4 peut alors être calculé ($\exp(-\beta_{ON} d)/\exp(-\beta_{OFF} d) = \exp(1.68\ (9-3))$). Le rapport théorique que l'on peut obtenir dans ce regime de transport est largement plus grand que celui que nous avons mesuré. Mais il n'existe seulement que quelques exemples qui ont rapportés des rapports ON/OFF supérieurs à 10 dans ce régime de transport[91],[96]. Dans notre étude, le petit rapport ON/OFF obtenu est donc conforme à de nombreux autres exemples publiés dans la littérature[99,111,124,126] et montre que la commutation des molécules de photochrome dans la jonction est très loin d'être complète.

Ceci peut être attribué soit à une extinction partielle de l'isomérisation par les électrodes, soit à la photo-isomérisation incomplète, qui se produit toujours avec des systèmes multi-photochromes[139], (un fil de 3 ± 1nm d'épaisseur de DAE contient 2 motifs de DAE). Il peut être interprété aussi, par le fait que dans le régime tunnel direct une petite signature moléculaire sur le transport est perceptible dans le régime de couplage fort[81,85–88], c'est-à-dire lorsque les molécules greffées interagissent fortement avec la surface ce qui est le cas lorsque des liaisons carbone-or sont établies.

2.3. Étude des propriétés de transport des oligomères à base de DAE_{9nm}

La figure III.17 illustre les courbes *I(V)* moyennes de la jonction moléculaire formée par une couche épaisse de DAE_{9nm}. Ces courbes montrent que le courant dépend désormais fortement de l'état d'isomérisation du DAE. A l'état OFF, le courant est beaucoup plus petit que dans la jonction moléculaire DAE_{3nm} (figure III.17, courbe n°1 et 3, bleu). Le courant n'est que de 5 à 8pA à 3V lorsque la couche est constituée d'oligomères de DAE principalement sous leur FO (figure III.17B), alors qu'il atteint 1.6 à 1.8nA au même potentiel lorsque la couche a été irradiée par la lumière UV. D'une manière similaire à ce que l'on observe pour la couche de 3nm d'épaisseur, le courant revient à sa valeur d'origine après irradiation avec de la lumière visible et par conséquent la photo-commutation est réversible pour la couche épaisse (figure III.17C). Quant au rapport ON/OFF, il est entre 200 et 400 pour cette jonction. Cela est clairement obtenu grâce au comportement hautement résistif de la jonction moléculaire de DAE_{9nm} dans son état OFF, où la plupart des unités DAE sont dans leur FO (un fil de 9 ± 1nm d'épaisseur de DAE contient 5 - 6 motifs de DAE).

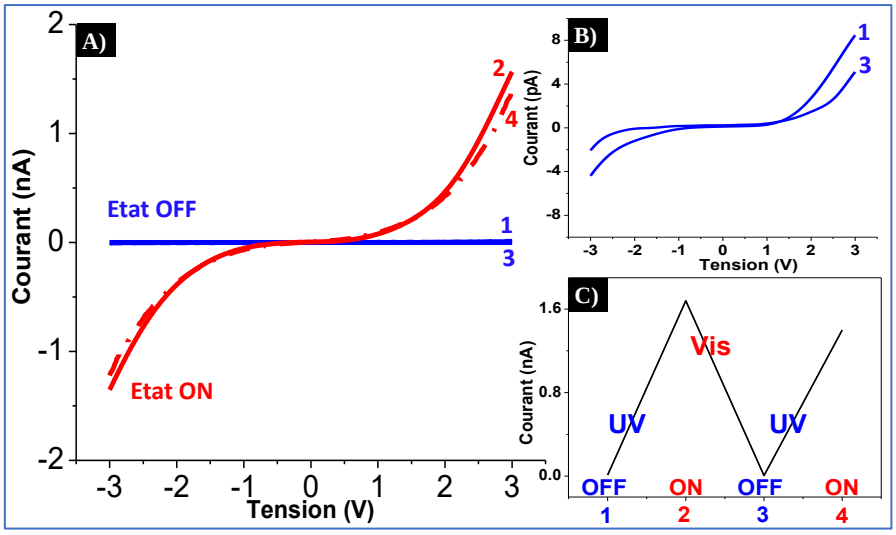


Figure III.17. A) Caractéristiques *I(V)* (bleu) avant et (rouge) après irradiation UV de DAE_{9nm} mesurées par C-AFM à 3 V. **B)** Zoom des courbes bleus en **A)**. **C)** Les cycles de réversibilité pour les courbes correspondantes. Les chiffres 1, 2, 3 et 4 indiquent les 4 états obtenus successivement après irradiation par la lumière UV et visible.

Discussion :

La figure III.18 compare les résultats présentés précédemment (figures III.16 et III.17) mais cette fois au format log*I*=f(*V*) pour une visualisation directe du rapport ON/OFF. Cette figure montre clairement que le rapport ON/OFF est bien plus grand pour les jonctions d'épaisseur 9nm. Ces courbes illustrent encore plus clairement que l'amélioration du rapport ON/OFF est dû au comportement hautement résistif de la jonction moléculaire de DAE_{9nm} dans son état OFF, où la plupart des unités DAE sont dans leur FO.

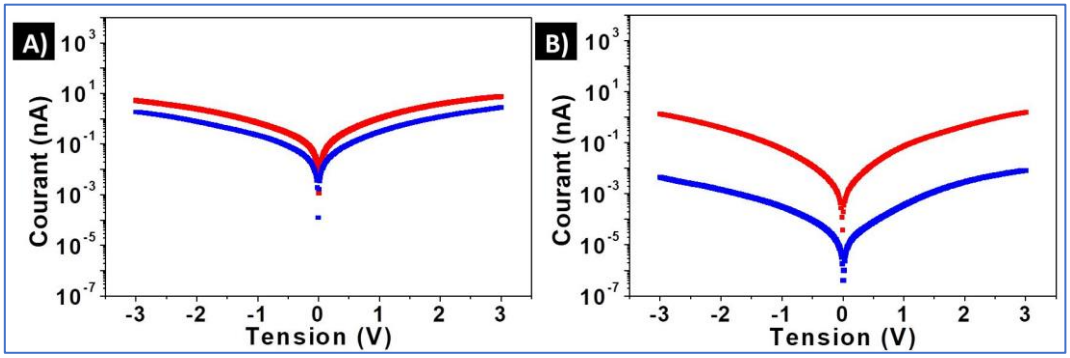


Figure III.18. Courbes log*I*=f(*V*) (bleu) avant et (rouge) après irradiation par la lumière UV des jonctions moléculaires de **A)** DAE_{3nm} et **B)** DAE_{9nm} mesurées par C-AFM à 3V.

La raison de cette différence notable est à chercher dans le fait que le mécanisme de transport dominant dans ces deux jonctions n'est pas identique. En effet, pour les jonctions d'épaisseur 3nm celui-ci se fait par effet tunnel direct entre les deux électrodes alors que pour le system de DAE_{9nm}, le transport ne peut s'effectuer que par *hopping* (saut séquentiel). Une confirmation de cela peut être trouvée en déterminant les facteurs d'atténuation effectifs du courant avec la distance dans ces jonctions. La comparaison des courants observés pour les jonctions moléculaires DAE_{9nm} et DAE_{3nm} et en supposant que $J = J_0 \exp(-\beta d)$ conduit à des facteurs d'atténuation effectifs de $0.27nm^{-1}$ (8.5 nA pour 3nm *vs.* 1.6 nA pour 9nm) et $1nm^{-1}$ (3 nA pour 3nm *vs.* 0.008 nA pour 9nm) pour les états photo-stationnaires ON et OFF, respectivement. Ces valeurs sont significativement inférieures à celles obtenues lorsque le transport se fait par effet tunnel direct et démontrent clairement que le régime *hopping* est le mécanisme de transport dominant dans les jonctions moléculaires à base de DAE_{9nm}.

De plus, cette amélioration de ratio ON/OFF s'explique, aussi par le fait que l'état OFF des dispositifs plus épais est beaucoup moins conducteur que celui des dispositifs plus minces, alors que la conductance des états ON est similaire (figure III.18).

Par ailleurs, les rapports ON/OFF de 200 à 400 indiquent clairement une forte signature moléculaire sur le transport et montrent qu'elle est maximisée lorsque l'épaisseur de la couche est supérieure à 5nm et que le régime *hopping* prédomine.

3. Bilan de la partie 1 du chapitre III

Nous avons préparé avec succès des jonctions moléculaires à base d'oligomères de diaryléthène. Ces couches photochromes ont été déposées par électroréduction de sel de diazonium sur des électrodes de carbone et d'or ce qui n'avait curieusement jamais été réalisé dans la littérature avant ce travail. Le greffage a pu être vérifié par de nombreuses caractérisations physicochimiques. Les analyses XPS ont confirmé la présence d'un fil de DAE sur la surface. Nous avons montré également grâce aux mesures AFM que l'épaisseur de la couche DAE formée peut être facilement variée en changeant les conditions de dépôt (nombre de cycle de greffage) pour obtenir des épaisseurs bien contrôlées. La commutation des couches greffées entre deux états photo-stationnaires différents sous l'effet de la lumière a été mise en évidence dans un premier temps par électrochimie pour les électrodes d'or et de carbone modifiées. De telles expériences sont utiles et importantes afin de démontrer qu'en plus d'être facilement greffable sur surfaces, le dérivé de DAE greffé peut-être photo-actif.

Ensuite, deux épaisseurs de DAE_{3nm} (couche fine) et DAE_{9nm} (couche épaisse) ont été choisies pour former des jonctions moléculaires. Pour cela, une pointe de C-AFM a été connectée au-dessus d'une centaine de molécules déposées sur la surface. Ces épaisseurs ont été choisies afin de comparer les photoeffets dans deux régimes de transport différents (tunnel direct pour les 3nm et *hopping* pour le 9nm). Nous avons donc montré que les deux couches peuvent être commutées de manière réversible et que de faibles rapports ON/OFF de 2-3 sont observés dans le régime de tunnel direct alors que des rapports ON/OFF entre 200 et 400 peuvent être obtenus de manière reproductible dans le régime de *hopping*.

Dans la partie suivante, plusieurs tentatives ont été faites, afin de confirmer que l'utilisation de films dont les épaisseurs sont suffisantes pour que le transport dominant soit par le mécanisme de transport *hopping* conduit systématiquement à des rapports ON/OFF au-delà de 100.

Pour cela, nous avons travaillé en collaboration avec l'équipe de Saioa Cobo du laboratoire de Chimie Inorganique Redox du Département de Chimie Moléculaire (DCM-CIRE) à Grenoble pour former des films plus épais que les oligomères utilisés dans la partie 1 (épaisseur supérieure de 8nm) constitué par des polymères de coordination incluant des motifs diaryléthènes déposés sur surface en suivant une méthode couche par couche (LbL) où le nombre des unités de DAE sera contrôlé. La formation de ce type d'assemblages moléculaires est assurée par des réactions de coordination successives entre un ligand ditopique (L_{FF}) et un

centre métallique (Fe). Cette technique permet un parfait contrôle du nombre d'unités de DAE déposé sur surface.

Partie 2. Polymères de coordination incluant des entités DAE

1. Films d'épaisseurs variées à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_n$ formés sur surface par la méthode LbL

1.1. Greffage et caractérisation

1.1.1. Greffage sur surfaces via la méthode LbL

Un nouveau ligand ditopique (tpy-DAE-tpy) formé de deux unités de 2,2':6',2''terpyridine liées à un noyau photochrome central de DAE connecté par un espaceur phényl-pyridinium a été sélectionné afin d'assurer la formation des polymères de coordination par la méthode LbL sur des surfaces d'ITO (schéma III.6). Pour ce faire, dans un premier temps, une électrode d'ITO nue a été fonctionnalisée avec de l'acide 4-(2,2':6,2''-terpyridine-4-yl) phénylphosphonique pour former une première couche d'accroche d'une entité métallique. La surface attachée à la terpyridine est ensuite plongée successivement dans une solution de fer métallique et une solution de ligand incluant le photochrome. Cette dernière a été préalablement irradiée avec de la lumière UV pour donner l'isomère fermé (tpy-DAE$_{FF}$-tpy) présentant une forte signature d'absorption UV-visible utile pour le suivi des dépôts.

Notons ici que le groupe d'accroche ne permet pas un contact direct entre le système π conjugué et l'électrode ITO. Il découple les molécules photo-actives de la surface ce qui sera une différence notable par rapport au système précédent.

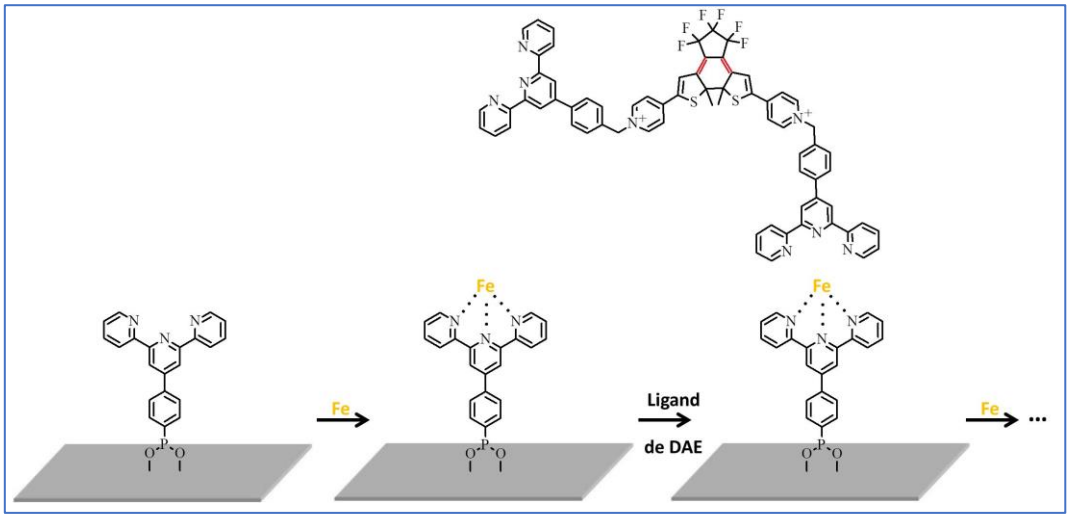


Schéma III.6. Schéma illustrant l'assemblage séquentiel d'un film de (Fe-tpy-DAE$_{FF}$-tpy)$_n$ sur l'ITO, avec n est le nombre de photochrome DAE répété.

Cette technique permet la formation des films dans lesquels les molécules sont orientées d'une manière « pseudo-verticale » avec un angle d'inclinaison qui dépend de la composition de la molécule et des interactions intermoléculaires. Dans cette étude, les ligands contenant le dérivé photochrome utilisé possède deux unités pyridiniums. En effet, l'insertion d'une unité pyridinium au niveau du noyau photochrome, améliore les propriétés de photochromisme du système en augmentant les rendements quantiques de la réaction d'isomérisation[140]. Toutefois, ceci s'accompagne d'une inclinaison de la molécule et peut être une autoorganisation des films avec un *packing* latéral des ponts, et par conséquent il sera difficile de contrôler l'homogénéité et la densité de greffage. Cela sera donc étudié dans la sous-section suivante.

Cependant, cette méthode permet un contrôle direct du nombre de couches en faisant varier le nombre de cycles de trempage (n), et ainsi des couches minces de (Fe-tpy-DAE_{FF}-tpy)$_n$ sur l'ITO avec un contrôle relativement fin de l'épaisseur peuvent être obtenues.

1.1.2. Caractérisation à l'état solide

1.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

La croissance du polymère de coordination (Fe-tpy-DAE_{FF}-tpy)$_n$ sur les surfaces d'ITO a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible et les spectres obtenus sont représentés sur la figure III.19A. Le nombre de cycles de trempage a été répété de 2 jusqu'à 16 fois pour former 8 films différents contenant de 2 jusqu'à 16 unités de DAE, respectivement. Toutes les courbes obtenues présentent trois bandes d'absorption à 672, 429 et 327nm liées aux transitions du centre DAE sous sa FF et une bande à 572nm attribuée au transfert de charge du complexe ligand-métal (MLCT).

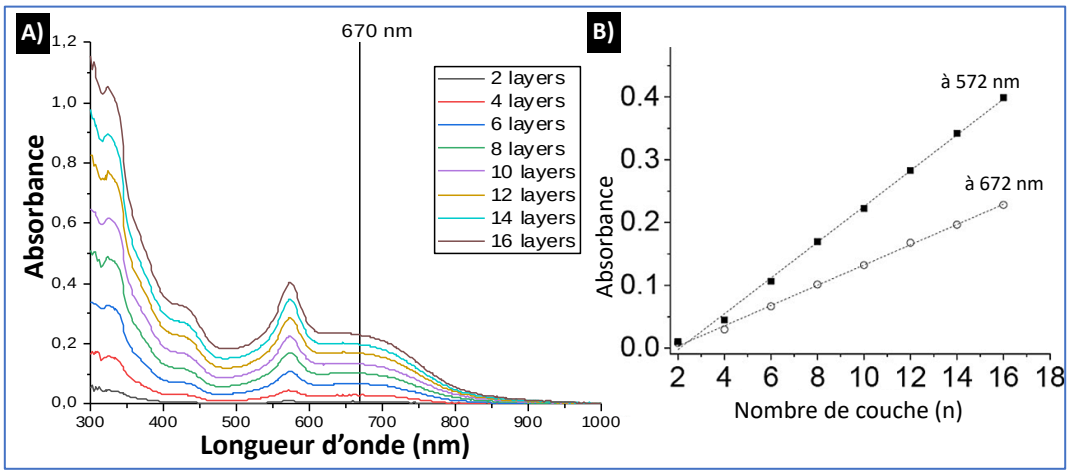


Figure III.19. **A)** Spectres d'absorption UV-visible de (Fe-tpy-DAE_{FF}-tpy)$_n$ sur ITO enregistrés lors de l'assemblage LbL successive des couches (jusqu'à n= 16). **B)** Absorbance à 572nm (carré) et 672nm (cercle) en fonction de nombre de couches (n).

La figure III.19B montre les deux tracés de la croissance du polymère de coordination $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE_{FF}\text{-}tpy)_n$ (jusqu'à n= 16) en suivant les absorbances obtenues à 572nm et à 672nm en fonction de nombre de couche (n). Ces deux tracés montrent que la croissance du polymère est linéaire avec une augmentation régulière du nombre d'unités absorbantes, par conséquent la formation des films sur surfaces avec des épaisseurs variées et contrôlables.

1.1.2.2.Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

Les différentes épaisseurs générées ont été mesurées par microscopie à force atomique (AFM). Nous avons donc réalisé un *scratch* sur une surface de 1x1 μm^2 (en mode contact) suivi d'une topographie de 6x6 μm^2 de la surface par AFM (en mode *tapping*) pour chaque épaisseur générée par la méthode LbL sur les substrats d'ITO. La figure III.20A montre un exemple de la topographie de la surface grattée réalisée par AFM quand la surface est modifiée par un film de $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE_{FF}\text{-}tpy)_2$ (contenant 2 unités photochromes). Grâce à l'empreinte laissée par la pointe AFM lors du *scratch*, et en réalisant une analyse statistique sur cette surface nous pouvons lire la hauteur de la marche liée au scratch qui correspond à l'épaisseur de la couche déposée. L'analyse statistique tracée par le logiciel Gwyddion sur les deux zones différentes (zone contenant les molécules et zone grattée) de l'image AFM est donnée sur la figure III.20B. Cette analyse montre clairement la présence d'une marche, celle-ci correspond à l'épaisseur du film de $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE_{FF}\text{-}tpy)_2$, où nous pouvons lire une épaisseur de 8.2nm.

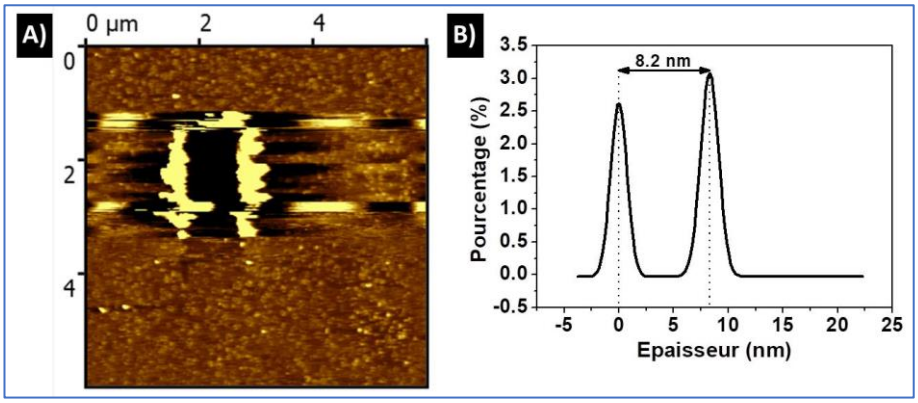


Figure III.20. A) Image AFM 6x6 μm^2 obtenue en mode *tapping* d'une surface d'ITO modifiée par un film de $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE_{FF}\text{-}tpy)_2$ après un *scratch* d'une surface 1x1 μm^2. **B)** Analyse statistique de l'épaisseur par le logiciel Gwyddion montrant une épaisseur de 8.2nm du film déposé.

La figure III.21A montre une image AFM de la topographie d'un film de $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE_{FF}\text{-}tpy)_2$ montrant une couverture homogène et granulaire. La rugosité mesurée de ce film est donc d'environ 2.5nm (figure III.21B) ce qui est bien plus important que celle des films obtenus par électroréduction de sels de diazonium (figure III.21C *vs.* figure III.12A).

Les épaisseurs des films minces (Fe-tpy-DAE$_{FF}$-tpy)$_n$, mesurées par la technique de *scratching* de l'AFM, se sont avérées être de 8, 15 et 22nm ±2.5nm pour 2, 4 et 6 couches, respectivement (figure III.21D). La hauteur moyenne d'une seule couche de (Fe-tpy-DAE$_{FF}$-tpy) s'est donc révélée être de 3.5nm, confirmant l'augmentation proportionnelle de l'épaisseur du dépôt moléculaire avec le nombre de couches.

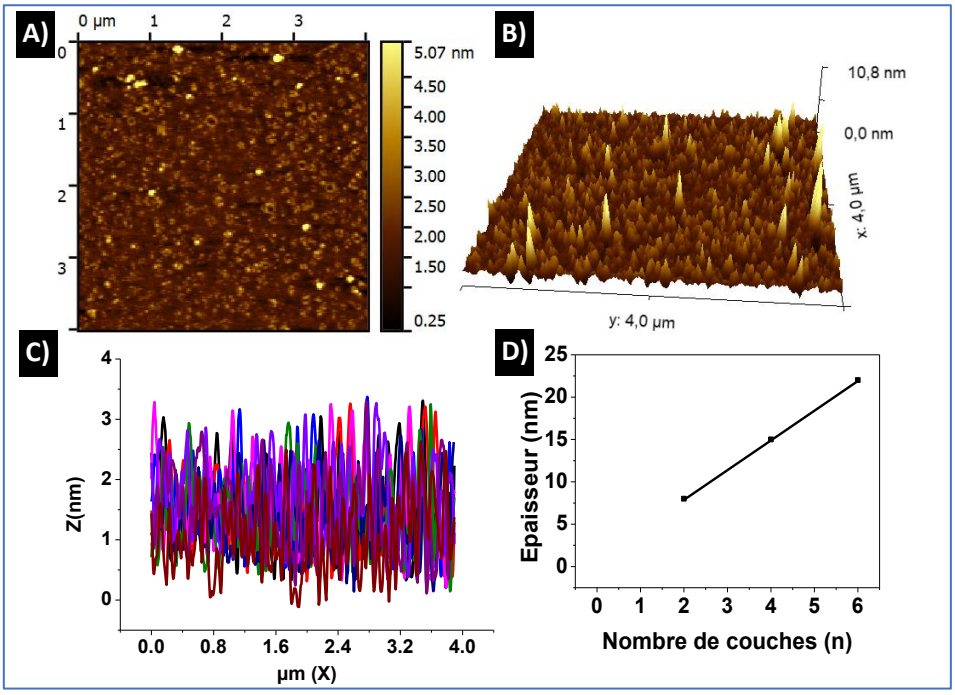


Figure III.21. **A)** Image AFM 4x4 µm^2 obtenue en mode *tapping* de la topographie d'une surface d'ITO modifiée par un film de (Fe-tpy-DAE$_{FF}$-tpy)$_2$ dont l'épaisseur est d'environ 8nm. **B)** La même image en représentation 3D. **C)** Courbes qui correspondent aux lignes de profil de l'image 2D dans **A** montrant une rugosité de 2.5nm. **D)** Représentation graphique de la variation de l'épaisseur du (Fe-tpy-DAE$_{FF}$-tpy)/ITO en fonction du nombre de couches n (de 2 à 6 couches).

La corrélation linéaire entre l'épaisseur et le nombre de couches constituant le film, illustrée sur la figure III.21D, indique que l'assemblage reste bien ordonné jusqu'à une épaisseur de 22nm du film. La pente de cette droite permet de déterminer une augmentation en épaisseur de l'ordre de 3.5nm après chaque dépôt d'une couche supplémentaire. En comparant cette valeur à la distance estimée entre deux centres métalliques consécutifs $d_{Fe\text{-}Fe} \sim$ 4.8nm[141], nous avons déterminé un angle d'inclinaison moyen du film mince immobilisé de (90-α) ~ 47° par rapport au plan de la surface d'ITO (schéma III.7).

Cette valeur d'angle d'inclinaison obtenue est en accord avec celle d'autre métallopolymère immobilisé sur surfaces (Au et ITO) par la technique LbL (45°[49] et 40°[141] [101], respectivement).

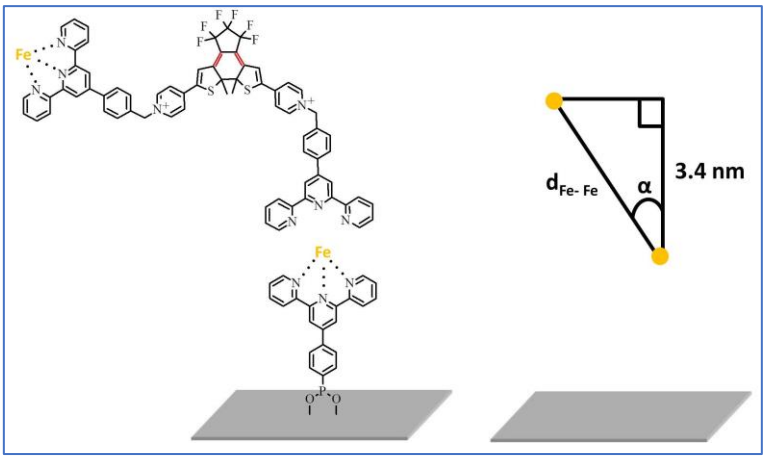


Schéma III.7. Représentation de l'angle d'inclinaison moyen du film mince de 22nm d'épaisseur par rapport au plan de la surface.

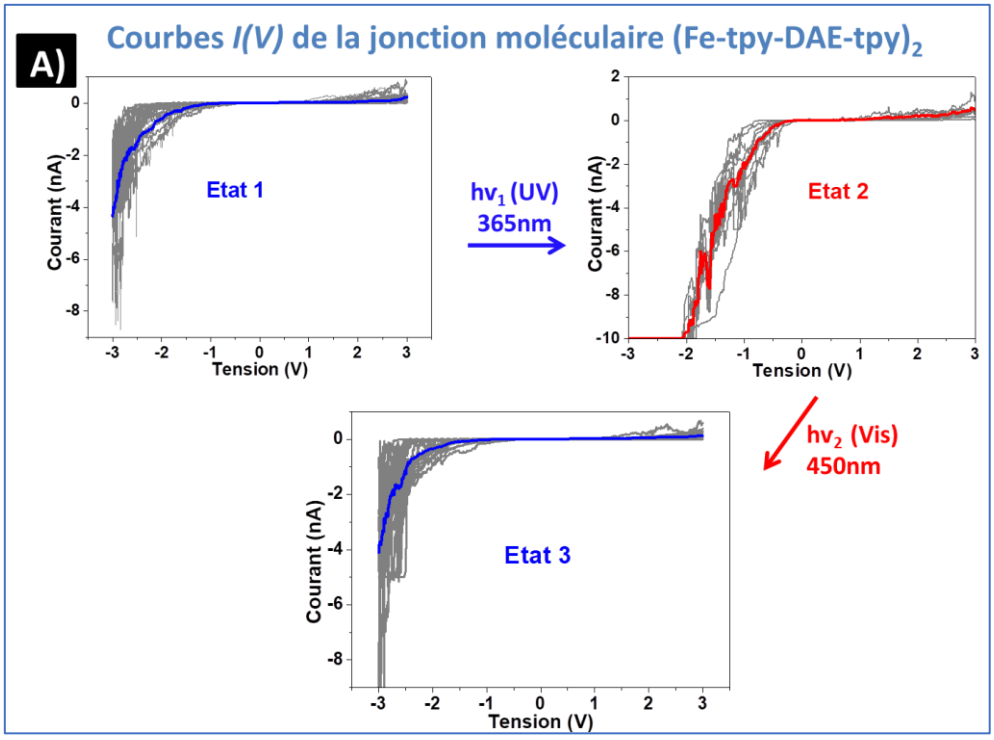
2. Étude des propriétés de transport des films à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_n$

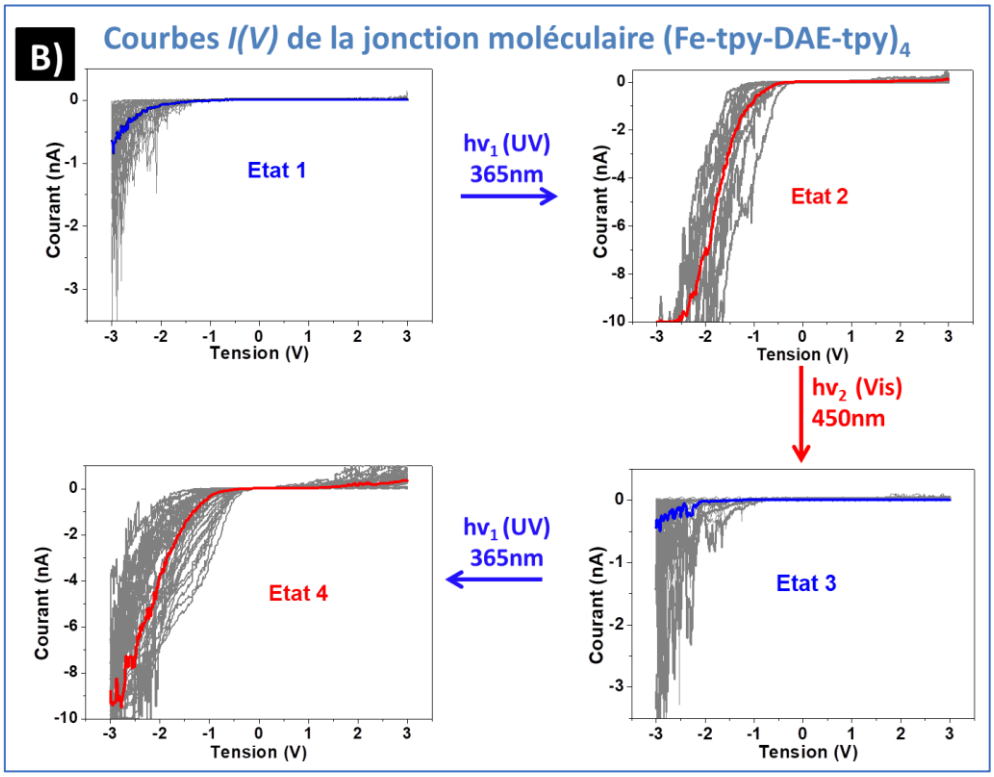
Nous avons utilisé le C-AFM pour étudier les propriétés de transport des films à base de (Fe-tpy-DAE-tpy)$_n$ pour 2, 4 et 6 couches dont les épaisseurs varient entre 8, 15 et 22nm, respectivement. Avec de telles épaisseurs, le régime dominant le transport ne peut pas être l'effet tunnel direct entre les deux électrodes. Par ailleurs, des mesures ont été faites sur une jonction moléculaire formée par 8 couches (Fe-tpy-DAE-tpy)$_8$ mais les courants étaient difficilement détectés à l'état OFF. En effet, une telle jonction possède une épaisseur d'environ 29nm et cette épaisseur était suffisamment grande pour que le courant qui passe le long du film soit inférieur à la limite de détection de dispositif de mesure de C-AFM utilisé. Nous allons donc se limiter à l'étude des jonctions formées par 2, 4 et 6 couches.

Dans un premier temps et pour obtenir l'état 1 (ouvert), les films ont été illuminés par une irradiation de lumière visible pendant 1 heure à 450nm avant d'effectuer les mesures (plus de détail des conditions d'irradiation sont donnés dans les annexes, partie A). Ensuite, les jonctions ont été irradiées par la lumière UV pendant 1h à 365nm pour passer au deuxième état (état 2, fermé), et les courbes *I(V)* ont été à nouveau réalisées. Pour étudier la réversibilité, les jonctions ont été irradiées une autre fois par la lumière visible et les mesures ont été rééditées pour donner l'état 3 (à nouveau ouvert) et enfin par la lumière UV pour passer à l'état 4 (à nouveau fermé). Pour chaque jonction, 50 à 200 courbes *I(V)* ont été enregistrées de 5 à 20 endroits différents avant et après irradiation et une force d'appui de 2.5 nN a été utilisée pour toutes les mesures.

La figure III.22A, III.22B et III.22C montre les courbes obtenues pour 2, 4 et 6 unités de DAE, respectivement. Du bruit ainsi qu'une dispersion du courant peut être remarqué sur ces courbes. Ceux-ci sont plus importants que dans le cas des couches de DAE déposées dans

la partie 1 (une comparaison des courbes des deux dérivés de DAE est donnée dans les annexes, partie B3). Elle peut trouver son origine dans l'inhomogénéité de l'organisation des films déposés ou encore dans la rugosité de l'ITO.





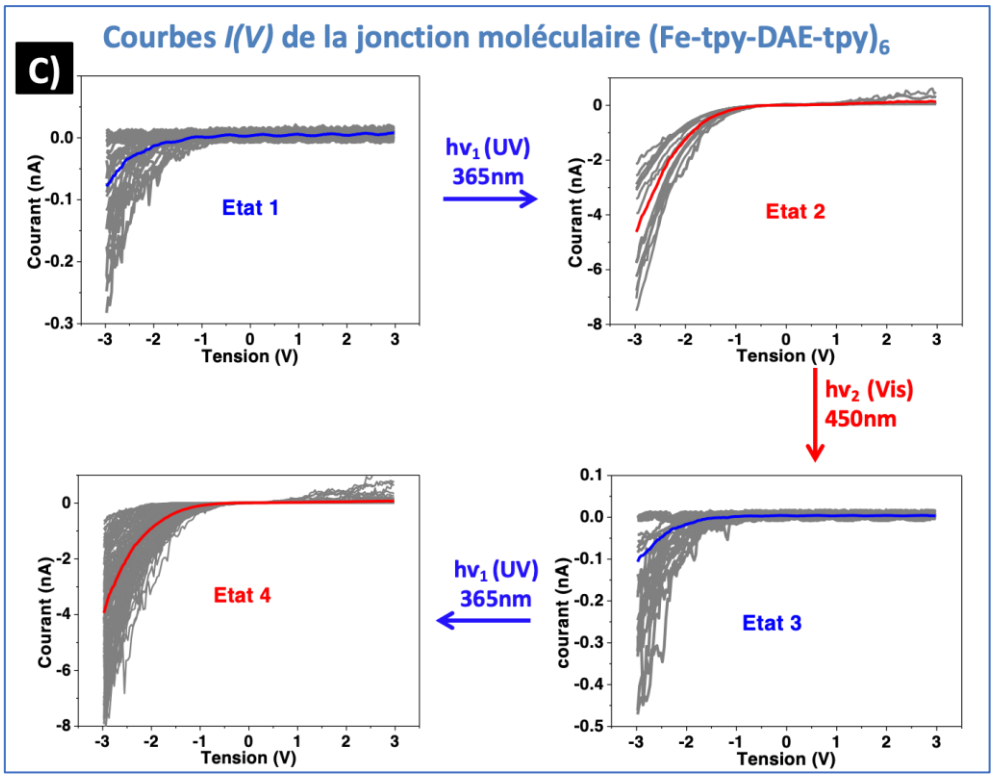
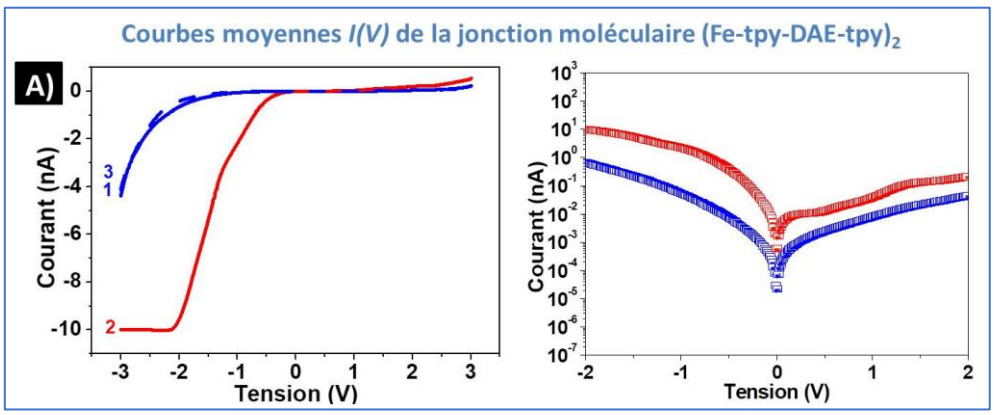


Figure III.22. Courbes *I(V)* des jonctions moléculaires à base de (Fe-tpy-DAE-tpy)$_n$ mesurées par C-AFM pour trois ou quatre états successifs. Pour chaque état, 50 à 200 traces ont été collectées de 5 à 20 emplacements différents sur l'échantillon à T_{amb}. État 1 (OFF, après irradiation pendant 1h des molécules initialement greffées par la lumière visible), l'état 2 (ON, après irradiation pendant 1h par la lumière UV), l'état 3 (OFF, après irradiation pendant 1h par la lumière visible) et l'état 4 (ON, après irradiation pendant 1h par la lumière UV). **A)** (Fe-tpy-DAE-tpy)$_2$. **B)** (Fe-tpy-DAE-tpy)$_4$. **C)** (Fe-tpy-DAE-tpy)$_6$.

La figure III.23 montre la superposition des courbes *I(V)* moyennes de chaque état pour les 3 jonctions, ainsi que la présentation log*I*=f(*V*) de deux premiers états pour une meilleure visualisation des effets photo-induits. Les courbes *I(V)* ont été obtenues en scannant sur une plage de -3V à 3V, tandis que les courbes log*I*=f(*V*) montrent les caractérisations de jonctions entre 2V et -2V afin de comparer entre les 3 épaisseurs formées, car certaines jonctions révèlent une saturation de courant à partir de -2V détectable par notre dispositif C-AFM.



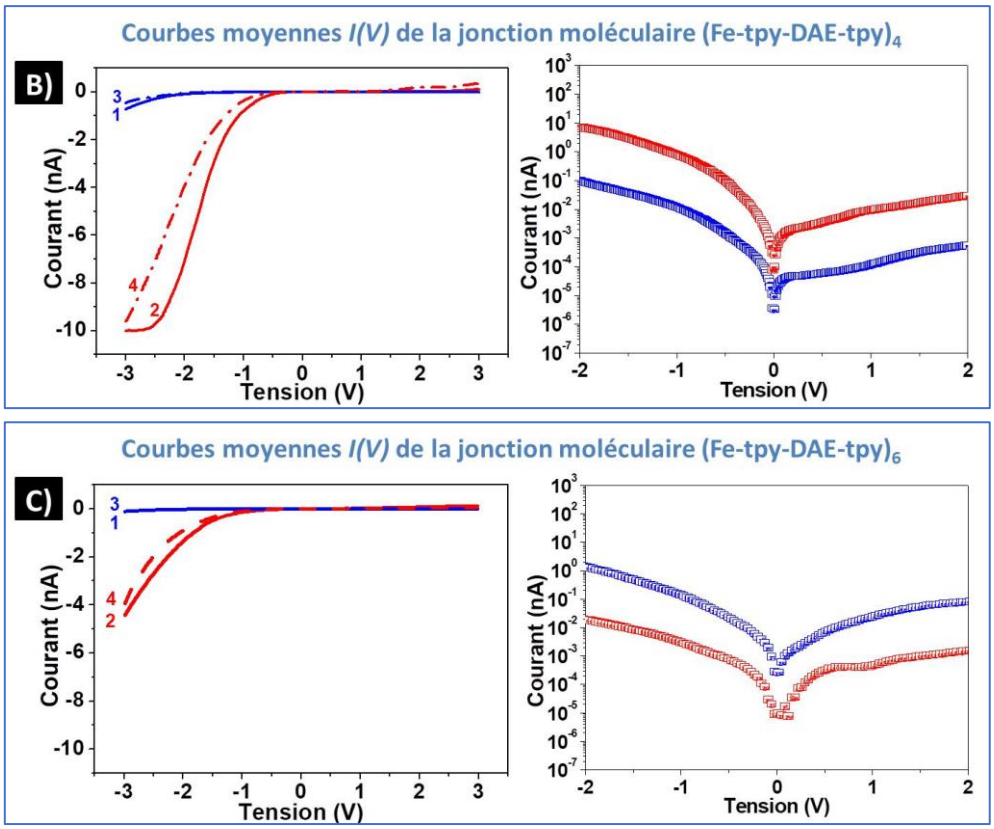


Figure III.23. Courbes *I(V)* moyennes des jonctions moléculaires à base de (Fe-tpy-DAE-tpy)$_n$ mesurées par C-AFM pour trois ou quatre états successifs. Chaque courbe est une moyenne de 50 à 200 traces collectées de 5 à 20 emplacements différents sur l'échantillon à T_{amb}. État 1 (OFF, ligne bleue continu), l'état 2 (ON, ligne rouge continu), l'état 3 (OFF, ligne bleue discontinue) et l'état 4 (ON, ligne rouge discontinue). Les mêmes données d'état 1 (OFF) et d'état 2 (ON) au format log*I*=f(*V*) pour une visualisation directe des effets photo-induits. **A)** (Fe-tpy-DAE-tpy)$_2$ **B)** (Fe-tpy-DAE-tpy)$_4$ **C)** (Fe-tpy-DAE-tpy)$_6$.

2.1. Étude des propriétés de transport des films à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_4$ (n=4)

Prenant l'exemple de la jonction moléculaire formée à partir de (Fe-tpy-DAE-tpy)$_4$ (figure III.23B), les courbes *I(V)* moyennes avant (courbes bleues) et après (courbes rouges) irradiation UV montrent que le courant dépend de l'état photo-stationnaire de la couche active. Le courant atteint 0.06nA à -2V lorsque les unités photochromes sont dans leur FO (état 1). En effet, cet état a été obtenu après irradiation pendant 1 heure par la lumière visible, et il correspond donc à un état photo-stationnaire OFF où les thiophènes des quatre unités photochromes sont a priori électriquement déconnectés, alors qu'il augmente jusqu'à environ 7.1nA à -2V après que le film ait absorbé de la lumière UV pendant 1h pour donner l'état 2 qui correspond à l'état photo-stationnaire ON. Par conséquent, la jonction moléculaire formée par (Fe-tpy-DAE-tpy)$_4$ peut être commutée entre un état résistif haut et état résistif bas avec un rapport ON/OFF proche de 120 à -2V. Ce processus est réversible et reproductible jusqu'à 2 cycles, comme cela est illustré dans la figure III. 22B et la figure III. 23B.

De plus, les courbes *I(V)* présentent un profil asymétrique avec une densité de courant plus élevée lorsque la *bottom* électrode est polarisée négativement. Le rapport de rectification moyen, défini par *I*(+V)/*I*(-V), observé à ±2V pour les états OFF et ON est de 60 et 240, respectivement. Ces rapports de rectification sont assez élevés, significatifs et similaires aux valeurs obtenues avec des jonctions moléculaires à base des monocouches ou des bicouches, pour lesquelles le rapport de rectification varie de 240 (à ± 5V[88]) à 300 (à ± 2.5V[142]) mais ils restent plus faibles par rapport à d'autres valeurs récemment obtenues[86,143,144].

2.2. Études des propriétés de transport des films à base de (Fe tpy-DAE-tpy)$_2$ et (Fe tpy-DAE-tpy)$_6$ (n=2,6)

Quant aux deux autres jonctions, les mêmes effets photo-induits ont été observés (figure III.23A, figure III.23C et tableau III.4). De plus, nous pouvons remarquer que le courant varie de manière cohérente avec l'augmentation ou la diminution du nombre de couches entre les deux électrodes. En effet, les jonctions moléculaires formées par 2 unités photochromes (Fe-tpy-DAE-tpy)$_2$ se sont révélées plus conductrices pour les deux états OFF et ON, tandis que ceux utilisant 6 unités photochromes (Fe-tpy-DAE-tpy)$_6$ sont plus résistives pour les deux états OFF et ON par rapport aux jonctions moléculaires formées par 4 unités (tableau III.4). Le rapport ON/OFF varie entre 16 et 140 à -2V pour 2 et 6 couches, respectivement.

Tableau III.4. Les courants, les rapports ON/OFF ainsi que les rapports de rectification à ±2V pour les 3 jonction moléculaires à base de (Fe-tpy-DAE-tpy)$_n$ (n= 2, 4 et 6).

	I_{OFF} *vs.* I_{ON} (nA) à -2V	Rapport I_{ON}/I_{OFF} à -2V	I_{OFF} *vs.* I_{ON} (nA) à +2V	Rectification OFF *vs.* ON à ±2V
(Fe-tpy-DAE-tpy)$_2$	**0.600** *vs.* **9.6**	**16**	**0.05** *vs.***0.21**	**12** *vs.* **46**
(Fe-tpy-DAE-tpy)$_4$	**0.060** *vs.* **7.1**	**120**	**0.001** *vs.***0.03**	**60** *vs.* **240**
(Fe-tpy-DAE-tpy)$_6$	**0.010** *vs.***1.38**	**140**	**0.001** *vs.***0.11**	**10** *vs.* **13**

Discussion :

Toutes les jonctions moléculaires étudiées photo-commutent réversiblement. Le ratio ON/OFF augmente avec l'épaisseur de la couche ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans la partie 1. De plus, toutes les jonctions présentent un profil asymétrique et donc rectifient. Le sens préférentiel du courant est celui où l'électrode de base est polarisée négativement quelle que soit l'épaisseur de la couche et quel que soit l'état des unités photochrome reliant les centres métalliques. Un tel comportement s'explique par une

asymétrie le long de la direction de transport de charge. Le rapport de rectification n'étant que légèrement modifié entre les états ON et OFF des unités DAE et est donc probablement dû à l'utilisation de deux électrodes conductrices qui sont différentes : ITO comme *bottom* électrode et Pt/Ir comme *top* électrode et aux couplages électrodes/molécules qui sont également différents. Dans ce contexte, Irie et al. ont observé un comportement de rectification de l'isomère ouvert dans des polymères à base de diaryléthène connectés à une électrode d'ITO et une autre d'Al (rapport de rectification de l'ordre de 10). L'origine de ce comportement de rectification a été signalée comme étant dû à une barrière énergétique significative au niveau des contacts formés à l'interface entre le polymère à base de diaryléthène et l'électrode métallique[145]. Une autre étude[146], a démontré théoriquement des effets de rectification dont les rapports dépassent 1000 dans des jonctions formées par des unités de DAE entre une électrode métallique et une autre semi-conductrice. D'après les auteurs, la rectification résulte principalement de la variation dépendant de la polarisation du niveau d'énergie de l'orbitale LUMO de la molécule de diaryléthène par rapport à la bande interdite du semi-conducteur. Dans notre cas, il est difficile d'imputer la rectification à une différence importante des niveaux de Fermi des électrodes utilisées (ITO d'un côté Pt/Ir), celle-ci n'étant pas très importante et il est plus probable que la rectification soit liée aux couplages électrodes/molécules très différents aux deux interfaces. Une autre possibilité serait que la rectification soit liée à la rugosité des films utilisés en accord avec l'étude récente de Nijhuis[147]. Le nombre d'hypothèses expliquant cette rectification étant important, l'interprétation de ces effets n'a pas été poussée plus dans le cadre de ce travail.

Enfin, la dépendance du courant avec les épaisseurs des 3 jonctions moléculaires étudiées est donnée à -2V dans la figure III.24. Cette dépendance semble suivre l'équation $J = J_0 \exp(-\beta_{eff} d)$ avec β_{eff} étant le facteur d'atténuation effectif, d la distance entre les deux électrodes formant la jonction est par conséquent l'épaisseur du film, et J la densité de courant mesuré, soit $J = I/S$, où S désigne la surface qui connecte les deux électrodes *via* les molécules (ou la surface formant la jonction). Dans notre étude, la surface de contact a été calculée en utilisant le rayon de courbure des pointes C-AFM utilisées (25nm), soit idéalement une surface de 625×10^{-14} cm^2.

Les courbes LnJ(d) de la figure III.24, montrent qu'une diminution exponentielle des courants mesurés lors de l'augmentation du nombre de couches pour la jonction (Fe-tpy-DAE-tpy)$_n$ (n= 2, 4, 6 couches). La valeur de β_{eff} calculée pour l'état photo-stationnaire OFF est de $\beta_{OFF} = 0.27 nm^{-1}$ (droite bleue sur la figure III.24). Cette valeur est similaire à celles

rapportées dans la littérature par Rampi et Nishihara pour les métallopolymères à base de terpyridine[49,148], suggérant que le régime *hopping* est le mécanisme de transport dominant dans les jonctions moléculaires $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE\text{-}tpy)_n$ étudiées.

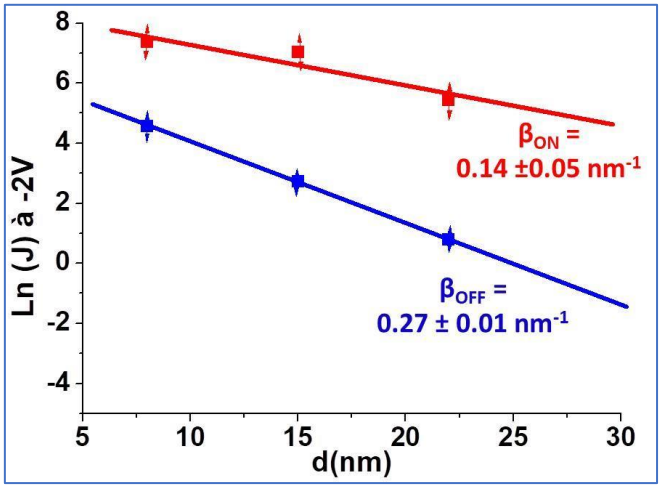


Figure III.24. Tracés de ln*J*(d) à -2V pour l'état (courbe bleu) OFF et (courbe rouge) ON, d est l'épaisseur des couches et *J* est la densité de courant (*J*= *I*/S, où S désigne la surface des molécules formant la jonction).

Par contre la valeur de β_{eff} calculée pour l'état photo-stationnaire ON (droite rouge sur la figure III.24) est de β_{ON}= 0.14nm^{-1}. Cette photo-modulation du paramètre β peut être expliquée par la différence significative de la conjugaison entre les deux états OFF et ON où les thiophènes des unités photochromes basculent entre un état déconnecté donc non conjugué, quand on irradie par la lumière visible (un transfert inter-chaîne le long du film peut être suggéré, dans lequel les électrons effectuent des sauts séquentiels entre deux centres métalliques voisins) et un état connecté et donc conjugué, quand on irradie par la lumière UV (un transfert intra-chaîne supplémentaire venant s'ajouter aux transfert précèdent le long du film peut être suggéré).

Par ailleurs, là encore et comme nous avons vu dans la partie 1 de ce chapitre, les valeurs très faibles de β indiquent que le transport est dominé par un mécanisme de *hopping* permettant une signature moléculaire plus forte sur le transport[81,85–88].

3. Bilan de la partie 2 du chapitre III

Des films de différentes épaisseurs à base des polymères de coordination incorporant des unités photochromes de type DAE $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE\text{-}tpy)_n$ ont été déposés sur surface en utilisant la méthode LbL, dont le principe permet un contrôle précis des épaisseurs déposées. Cette partie de travail a été faite dans l'équipe de Dr. Cobo au laboratoire DCM-CIRE à Grenoble. Le dépôt de ces couches sur de l'ITO a été suivie par spectroscopie d'absorption

UV-Visible et une augmentation linéaire du nombre d'unités absorbantes a été observée. Par conséquent la formation des films sur surface a été montrée avec des épaisseurs variées et contrôlables qui ont été après mesurées par AFM où nous avons obtenu une rugosité importante de la surface (2.5nm).

Ensuite, nous avons sélectionné 3 couches dont les épaisseurs sont comprises entre 8 et 22nm pour étudier leurs propriétés de transport de charges. De telles épaisseurs sont au-dessus de celles où le transport est dominé par l'effet tunnel direct non résonnant. L'étude des propriétés de transport a été réalisée *via* le C-AFM où une pointe métallique (Pt/Ir) a été connectée au-dessus des couches déposées sur de l'ITO pour compléter les jonctions. Un tel système présente une asymétrie des électrodes utilisées (ITO *vs.* Pt/Ir) ainsi que deux fonctions de contacts différentes avec les deux électrodes (acide phosphorique avec la *bottom* électrode *vs*. terpyridine avec la *top* électrode). Cette étude a été accompagnée par des expositions lumineuses successives des jonctions par la lumière visible et la lumière UV pendant 1h afin d'étudier les propriétés photo-induites des unités photochromes incorporées dans les films.

D'une part, des effets de photo-isomérisation réversible ont été obtenus pour les 3 jonctions dont les rapports ON/OFF de courant sont 16, 120, et 140 pour 2, 4, et 6 unités de DAE, respectivement. Ces valeurs mesurées ont permis de tracer la courbe LnJ(d) et par conséquent deux valeurs de β ont été obtenues (β_{OFF}= 0.27nm^{-1} et β_{ON}= 0.14nm^{-1}). Cette photo-modulation du paramètre β a été expliquée par la différence significative de la conjugaison entre les deux états OFF et ON.

D'autre part, les 3 jonctions étudiées ont aussi montré des comportements de rectification importants dont les rapports sont aux alentours de 12, 60, et 10 dans leurs états OFF, et aux alentours de 46, 240, et 13 dans leurs états ON pour les 2, 4, et 6 couches, respectivement. Bien que ces valeurs soient relativement bonnes, les effets de la photo-commutation des entités DAE sur ces rapports de rectifications sont probablement peu significatifs (les rapports de rectification ont des valeurs proches à l'état OFF que à l'état ON).

Cependant et malgré la rugosité de la surface et la dispersion des courbes obtenues, un système de métallopolymère de fer avec un centre de diaryléthène comme photochrome combinant la photo-modulation du paramètre β et la rectification a été conçu.

Conclusions du chapitre III

Ce chapitre est dédié aux jonctions moléculaires photo-actives à base d'un seul composant photochrome. Deux dérivés de diaryléthène ont été greffés par deux méthodes différentes sur surfaces permettant d'orienter les unités photochromes « verticalement » par rapport à la surface. Les épaisseurs des couches ont été contrôlées lors du greffage et nous avons, dans un premier temps caractérisé les surfaces modifiées à l'aide de différentes techniques telles que : l'électrochimie en utilisant une sonde redox, le XPS et l'AFM. Puis, dans un second temps nous avons utilisé une pointe C-AFM afin d'obtenir des nanocontacts électriques sur la surface. Notre objectif principal est l'étude des propriétés de transport à l'échelle nanométrique dans les jonctions moléculaires formées sur surfaces à base des oligomères et des films de diaryléthènes dont l'épaisseur varie entre 3 et 22nm. En effet, l'étude des caractéristiques de transport de molécules photochromes immobilisées sur une surface est intéressante car elle peut fournir une approche pour fabriquer des photo-commutateurs à l'état solide. Enfin, plusieurs interrogations scientifiques énumérées au début de ce chapitre ont reçu une réponse. Nous avons constaté, que toutes les jonctions ont des effets photo-actifs, et que la conductance peut être commutée de manière réversible par la lumière. Ceci indique que le courant dépend de l'état d'isomérisation de la couche.

Dans la partie 1, nous avons greffé le premier dérivé de DAE par la réduction de sel de diazonium. La jonction formée par DAE_{3nm} a montré un rapport ON/OFF de courant inférieur à 3 : ce comportement décevant est très certainement dû à la faible signature moléculaire que l'on observe quand on étudie des jonctions d'épaisseur inférieure à 5nm, couplée de manière forte aux électrodes, dans lesquelles le transport se fait par effet tunnel direct entre les deux électrodes. Cependant, la jonction formée par DAE_{9nm} a donné un rapport entre 200 et 400 : le courant enregistré varie beaucoup entre les deux formes (ouverte et fermée) ainsi le comportement électronique des jonctions moléculaires étudiées (dans le régime *hopping*) dépend fortement de la structure de la couche moléculaire contrôlée par la lumière. Par ailleurs une photo-modulation du facteur d'atténuation effectif de $1nm^{-1}$ à $0.27nm^{-1}$ a été obtenue dans ce premier système.

Pour résumer, la partie 1 de ce chapitre montre que la réduction de sel de diazonium en combinaison avec la technique C-AFM peut créer des opportunités pour étudier le processus de photo-commutation à l'échelle nanométrique, en particulier dans le régime de transport

hopping qui est le moins exploré pour ce type de système. Les résultats obtenus fournissent de nouvelles informations sur les caractéristiques de transport de charge de ces systèmes.

Les pistes que nous avons poursuivies par la suite étaient celles de continuer de travail dans le régime *hopping*, de la construction des films plus longs afin de tenter une amélioration du ratio ON/OFF.

Dans la partie 2, des polymères de coordination ont été déposés sur surface d'ITO par LbL en utilisant un ligand ditopique. Des couches dont la rugosité est plus élevée que celle obtenue pour les couches formées dans la partie 1 ont été obtenues. Cependant nous avons formées des couches dont l'épaisseur varie entre 8 et 22nm, en exploitant le fait que pour de telles gammes d'épaisseurs nous avons obtenu des rapports ON/OFF élevés en partie 1. Des rapports ON/OFF de la conductance de l'ordre de 16, 120, et 140 pour 2, 4, et 6 unités de DAE, respectivement ont été obtenus. Ces rapports sont relativement importants et comparables à ceux rapportés dans la littérature et aussi à ceux obtenus dans la partie 1 de ce chapitre. Ces résultats peuvent confirmer, que des rapports ON/OFF > 100 peuvent être obtenus de manière reproductible pour des films dont l'épaisseur est suffisante pour que le transport dominant dans la jonction est celui de *hopping*. Cependant, un faible rapport a été obtenu pour la jonction formée de deux unités de DAE $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE\text{-}tpy)_2$.

De plus et contrairement aux résultats trouvés dans la partie 1, toutes les jonctions moléculaires étudiées présentent un profil asymétrique et donc rectifient. La rectification obtenue a été discutée en considérant l'hypothèse d'une dissymétrie dans la jonction formée et aussi d'une rugosité élevée des films déposés sur le substrat. Nous avons constaté également que le transport électronique dans le film subit une atténuation faible avec la distance entre les deux électrodes pour les deux états OFF et ON. Nous avons obtenu deux valeurs du facteur d'atténuation $\beta_{OFF}= 0.3nm^{-1}$ *et* $\beta_{ON=} 0.14nm^{-1}$. D'une part, les valeurs très faibles de β confirment que le transport est dominé par un mécanisme de *hopping*. D'autre part, la différence entre les deux valeurs montre que l'atténuation des propriétés de transport le long des jonctions a été changée, et le transport est moins atténué *i.e* plus rapide quand les films ont été irradiés par la lumière UV.

Pour résumer, la partie 2 de ce chapitre confirme les résultats obtenus dans la première partie (ratios ON/OFF >100). Cependant, le ratio ON/OFF n'a pas été amélioré davantage par rapport à celui obtenu en partie 1. Aussi, le changement de notre méthode de greffage (LbL *vs.* électro-greffage) ainsi que le substrat (ITO *vs.* Au) a donné des films dont la rugosité de surface est beaucoup plus élevée. Des études complémentaires doivent maintenant être

menées pour mieux caractériser les films $(Fe\text{-}tpy\text{-}DAE\text{-}tpy)_n$, notamment des études électrochimiques, la caractérisation morphologique des films devra être approfondi (étude par ellipsométrie par exemple) et aussi une mesure des énergies d'activations du transport dans ces jonctions formées devra être réalisée afin de comprendre mieux l'origine de la rectification.

Globalement, l'élément précieux résultant du chapitre III est la possibilité de contrôler finement le régime de transport de charge (tunneling *vs* *hopping*) et par conséquent le paramètre ON/OFF avec l'épaisseur du film. Deux articles ont pu être publiés sur ce sujet, dont les DIO sont : (https://doi.org/10.1021/jacs.0c01213) et (https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233). Ces deux publications sont insérées dans les annexes (partie E) à la fin de ce manuscrit, et le chapitre III était en grande partie une adaptation de ces deux publications. Dans le chapitre suivant, nous allons tenter d'améliorer davantage le rapport ON/OFF de la conductance.

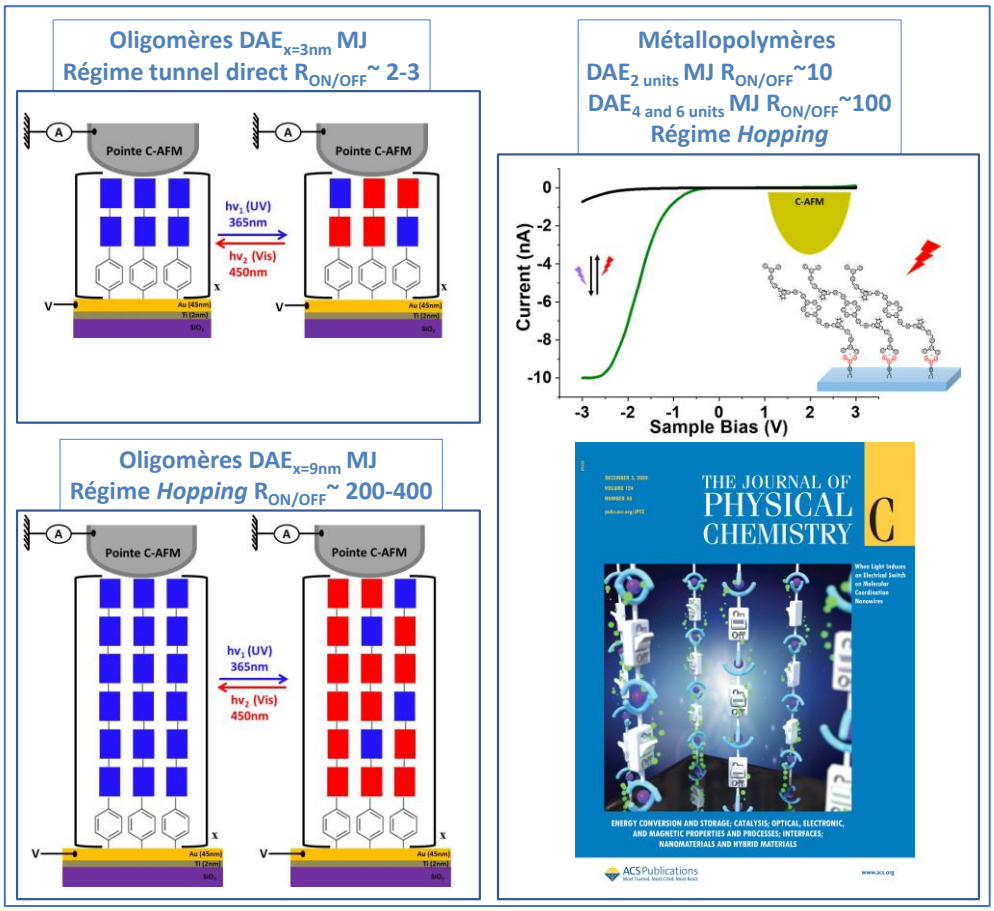
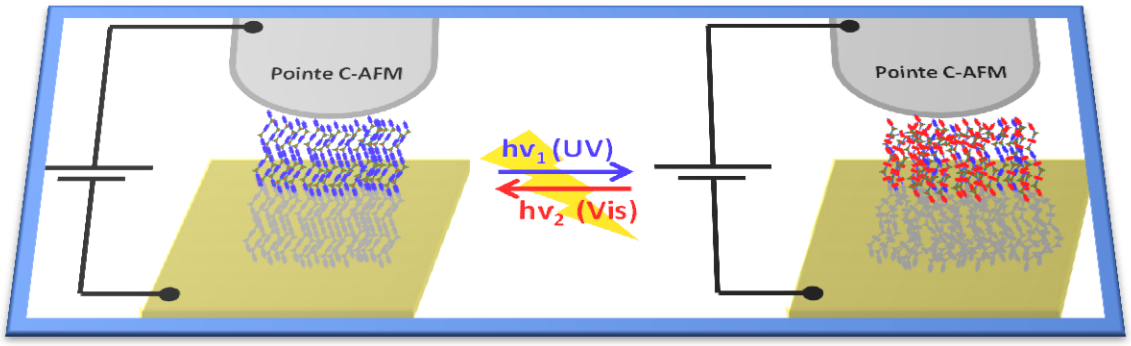


Schéma III.8. Schémas qui résument les résultats obtenus au cours du chapitre III de cette thèse.

Chapitre IV. Jonctions moléculaires bicouches incorporant des entités photochromes : « configuration verticale »



Introduction et objectifs du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous allons continuer l'étude des propriétés de transport à l'échelle nanométrique dans des jonctions moléculaires incorporant des unités photochromes. Contrairement aux systèmes utilisés lors des travaux présentés dans le chapitre III, nous allons utiliser ici un système bicouche constitué de deux couches moléculaires différentes, dont seulement une incorpore des unités photochromes.

En général, les systèmes bicouches constitués de deux composants uniques jouent un rôle essentiel parmi les appareils électroniques modernes, par exemple, les jonctions p-n sont au cœur de l'ensemble de ces dispositifs. En outre, l'électronique organique bicouche est largement utilisée pour convertir la lumière solaire en courant et l'énergie électrique en lumière. Toutefois, les systèmes bicouches ne sont pas largement étudiés en électronique moléculaire, cela en raison de la difficulté de fabriquer des jonctions moléculaires bicouches. Cependant, en collaboration avec notre équipe, Bayat et al. ont rapporté que l'électroréduction *in situ* d'un sel de diazonium est une procédure robuste et polyvalente pour la fabrication des jonctions moléculaires bicouches[88]. Une couche initiale d'anthraquinone (AQ) suivie d'une deuxième couche de bisthienyl benzène (BTB) ont été greffées sur la surface (figure IV.1A).

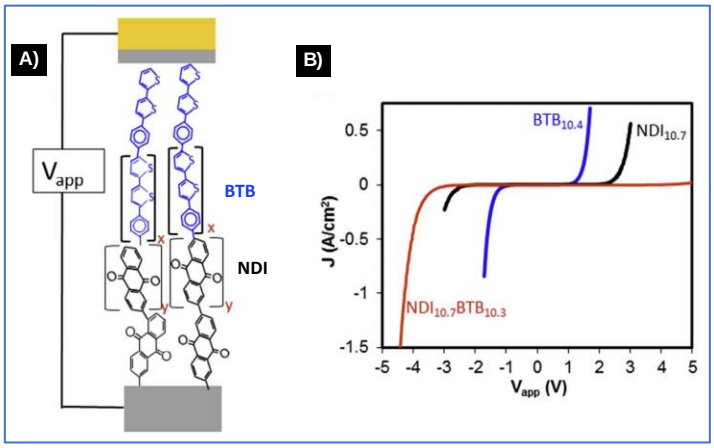


Figure IV.1. A) Illustration schématique d'une jonction moléculaire bicouche avec une couche initiale d'anthraquinone (AQ) suivie d'une deuxième couche de bis-thiényl benzène (BTB). **B)** Courbes *J(V)* des jonctions NDI/BTB, NDI seul et BTB seul, obtenues sous vide. Adaptée de la référence[88].

Ensuite, les propriétés de transport de la jonction bicouche formée ont été étudiées et comparées à celles obtenues en utilisant les jonctions formées par le BTB et ensuite le AQ (figure IV.1B). Des changements significatifs du comportement électronique avec la variation de la couche ont été obtenus. En effet, un dispositif symétrique contenant un seul composant (BTB ou AQ) ne rectifie pas alors que les dispositifs bicouches comprenant deux composants distincts ont montré une rectification moyenne dont le rapport est de 400 à une polarisation

positive de 4.5V. Le mécanisme de transport d'électrons et de rectification dans cette étude a été associé aux niveaux d'énergie moléculaire de chaque couche. Cependant, la nature du couplage électronique entre chaque couche n'a pas été étudiée[88,149].

Ce chapitre vise à construire des systèmes bicouches photo-actifs et à étudier le transport dans ceux-ci. Ces systèmes sont constitués de deux couches dont les propriétés physicochimiques sont différentes. Elles seront déposées l'une sur l'autre (successivement) par la réduction de leurs sels de diazonium. Des jonctions moléculaires utilisant des *bottom* et des *top* électrodes similaires à celles utilisées dans le chapitre III, partie 1 seront réalisées et leur réponse à la lumière sera ensuite étudiée.

Comme nous l'avons déjà expliqué dans les chapitres I partie 3 et III partie 1, nous avons choisi l'électro-greffage par réduction des sels de diazonium car il a l'avantage de générer une liaison covalente entre les molécules et la surface, d'être extrêmement rapide et de former des couches beaucoup plus homogènes que celles formées par la méthode LbL sur de l'ITO (chapitre III, partie 2).

Quant à la nature de la liaison entre les deux couches, trois possibilités peuvent exister en fonction de la force du couplage électronique entre les deux couches formées, soit :

- Les deux couches sont physisorbées l'une sur l'autre. Cela conduit à un couplage électronique faible (schéma IV.1A).
- Des liaisons covalentes sont générées et les deux couches différentes n'interagissent pas beaucoup entre-elles. En d'autres termes, chacune garde ses propres propriétés électroniques et reste séparée physiquement et électroniquement de l'autre (IV.1B).
- Des liaisons covalentes sont générées et les deux couches interagissent réciproquement entre elles. En d'autres termes, malgré le fait que les deux couches soient physiquement séparées elles constituent une nouvelle couche unique avec de nouvelles propriétés électroniques qui ne sont pas celles des deux couches superposées (schéma IV.1C).

La nature de la liaison entre les couches utilisées dans notre analyse sera donc étudiée.

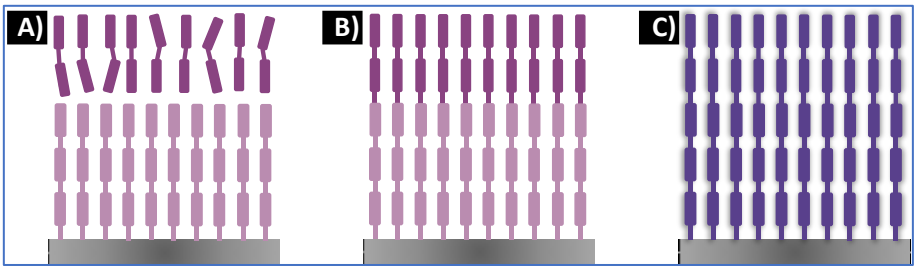


Schéma IV.1. Présentation de système bicouche dans lequel les deux couches **A)** sont physisorbées l'une sur l'autre, **B)** sont liées *via* des liaisons covalentes mais ne s'influencent pas beaucoup entre eux, **C)** forment une nouvelle couche avec de nouvelles propriétés électroniques.

Dans ce chapitre, nous allons utiliser deux composants : le premier est le 1-(2-bisthienyl)-4-aminobenzène (BTAB) qui sera dénommé (2) dans ce qui suit (schéma IV.2 A). Il s'agit d'une molécule très utilisée dans notre équipe et par conséquent une molécule dont on maitrise les conditions de greffage et l'épaisseur de la couche déposée. De plus, c'est une molécule donneuse d'électrons et elle présente des propriétés de transport particulières qui se caractérisent par l'absence d'énergie d'activation sur de grandes distances (de 2 à 22nm) et de faibles facteurs d'atténuation. Ces propriétés ont été attribuées à une ionisation des molécules par effet de champs et un transport par saut intra-chaîne[81]. Le deuxième composant sera le même dérivé photochrome de DAE (1_{FO}) étudié en chapitre III, partie 1 (schéma IV.2 B).

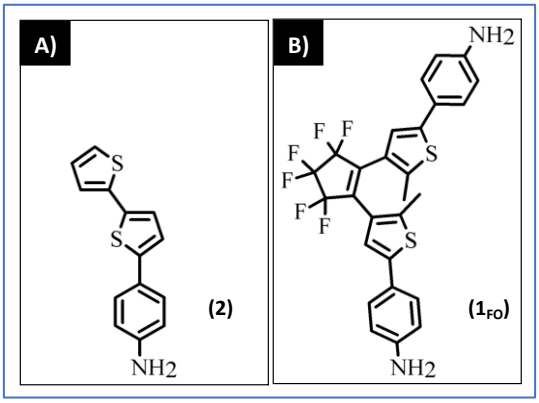
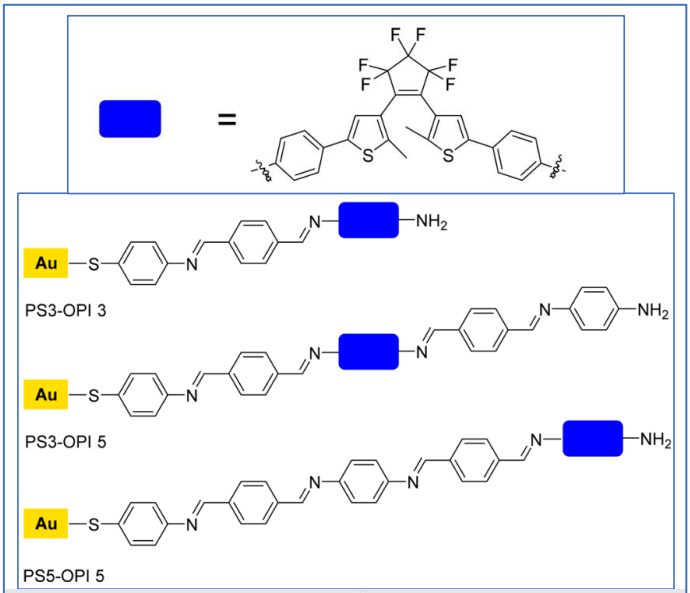


Schéma IV.2. A) et **B)** Schémas qui illustrent la structure chimique de la molécule : **A :** 1-(2-Bisthienyl)-4-aminobenzene (2) et **B :** (1_{FO}).

L'épaisseur des couches a une influence directe sur le mécanisme de transport des jonctions formées. Dans ce contexte, deux études[99,150] ont comparé les performances des composants photo-actifs dans deux régimes de transport différents, *i.e* tunnel direct et *hopping*. Dans la première étude[99], dont les molécules utilisées sont montrées dans la figure IV.2, les jonctions présentaient des rapports ON/OFF inférieurs à 10 et ces rapports n'étaient pas significativement affectés par l'épaisseur du film moléculaire formé dans la jonction. Cela peut être interprété par le fait que les films formés ne comportaient qu'une seule unité photochrome et que la plus grande épaisseur étudiée ne dépassait pas 5nm (figure IV.2). Dans la deuxième étude qui a été faite au cours de cette thèse (chapitre III, partie 1), nous avons démontré que les rapports ON/OFF augmentent de 2-3 à 200-400 pour des couches à base des oligomères de diaryléthène de 3nm et 9nm d'épaisseur, respectivement. Comme nous avons vu dans le chapitre III, partie 1, cette amélioration s'explique par le fait que l'état OFF des dispositifs plus épais est beaucoup moins conducteur que celui des dispositifs plus minces, alors que la conductance des états ON est similaire.



monolayer	predicted thickness (nm)	measured film thickness (nm)	R_{OFF_1}/R_{ON_2}	R_{OFF_3}/R_{ON_2}
PS3-OPI 3	3.3	3.2 ± 0.1	6.6 ± 0.8	3.0 ± 0.5
PS3-OPI 5	4.4	4.2 ± 0.1	7.5 ± 0.9	8.6 ± 1.1
PS5-OPI 5	4.5	4.3 ± 0.1	8.3 ± 1.2	5.8 ± 0.8

Figure IV.2. Structure des fils moléculaires PS3-OPI3, PS3-OPI5 et PS5-OPI5. Les rectangles bleus représentent le photochrome DAE. Le tableau en bas montre les résultats de caractérisation de surface pour les fils de PS-OPI, ainsi que les rapports ON/OFF mesurés. Adaptée de la référence[99].

L'effet des surfaces, en particulier l'or, sur la photo-activité des photochromes, en particulier le DAE, a été largement étudié avant cette thèse par de nombreuses équipes. L'influence de l'unité d'ancrage sur l'extinction des processus de photo-isomérisation des DAE greffés sur l'or a été signalée à plusieurs reprises dans la littérature[91,92,151–153].

Guo et al. ont rapporté que l'intégration de trois groupes CH_2 de chaque côté de la molécule de DAE réduit efficacement (mais pas complètement) l'interaction électronique entre la molécule et les électrodes qui pourraient *quencher* (éteindre) l'état photo-excité[151]. Ils ont rapporté également, dans un autre travail, que les rapports ON/OFF de la commutation varient considérablement en fonction de l'unité d'ancrage[92].

Dans ce chapitre, nous allons tenter d'améliorer davantage le rapport ON/OFF de la conductance. Pour cela nous avons opté pour un système bicouche constitué par une première couche moléculaire de BTB suivi par une deuxième couche photochrome. En effet, rappelons les énergies de la HOMO et du LUMO du DAE étudié en chapitre III, partie 1 et rappelons également celles du BTB[2] (tableau IV.1). Cela indique que l'énergie de la HOMO de (1_{FF}) est presque en résonance avec celle du BTB[86] greffé sur la surface, tandis que celle de (1_{FO}) est bien en dessous.

Tableau IV.1. Les énergie de la HOMO, du LUMO et du gap E_{L-H} obtenues expérimentalement par électrochimie (exp) de 1_{FO} et 1_{FF} ainsi que celles rapportées dans la littérature de la molécules Oligo(BTB) greffé[86].

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_{L-H} (eV)
DAE_{FO} (exp)	- 5.5	- 2.9	2.6
DAE_{FF} (exp)	- 5.1	- 3.5	1.5
Oligo (BTB) greffé[86]	-5.2 eV	-2.2 eV	3.0 eV

Dans un deuxième temps, nous allons également comparer la photo-réponse du système bicouche avec celle du système monocouche étudiée en chapitre III, partie 1 où nous avons obtenu des rapports ON/OFF élevés (les deux systèmes incorporent les mêmes unités de photochromes DAE). Nous allons donc exploiter encore une fois l'avantage de la réduction de sel diazonium afin de contrôler les épaisseurs des bicouches formées.

Les objectifs et questions scientifiques abordés dans ce chapitre sont :

- Peut-on greffer du DAE sur une couche de BTB ?
- Quelles sont les propriétés électrochimiques et photochimiques de ce système bicouche et quelle est la nature de l'interaction entre les deux couches formées ?
- Quel est l'impact de cette première couche sur le comportement électronique des jonctions moléculaires à base de DAE avant irradiation ?
- Est-ce que le système bicouche aura une influence sur les rapports ON/OFF ?

Ces questions ont été étudiées au cours de ce travail de thèse et ce chapitre décrit les résultats que nous avons pu obtenir en tentant d'y répondre.

1. Oligomères d'épaisseurs variées à base de DAE/BTB formés sur surface par réduction des sels de diazonium

1.1. Greffage et caractérisations

1.1.1. Caractérisation des DAE en solution (Rappel) et comparaison avec le BTAB

Le 1-(2-bisthienyl)-4-aminobenzène (BTAB) dénommé (2) a été synthétisé par Sébastien Bellynck un ingénieur de notre laboratoire en suivant des procédures connues dans la littérature[67]. Cette molécule ainsi que la molécule (1_{FO}) synthétisée par Dr. Denis Frath un ancien post-doctorant de notre équipe incorporent toutes les deux des unités thiophène et des groupes anilines pour le greffage *via* les sels de diazonium correspondant (figures IV.3A et IV.3B).

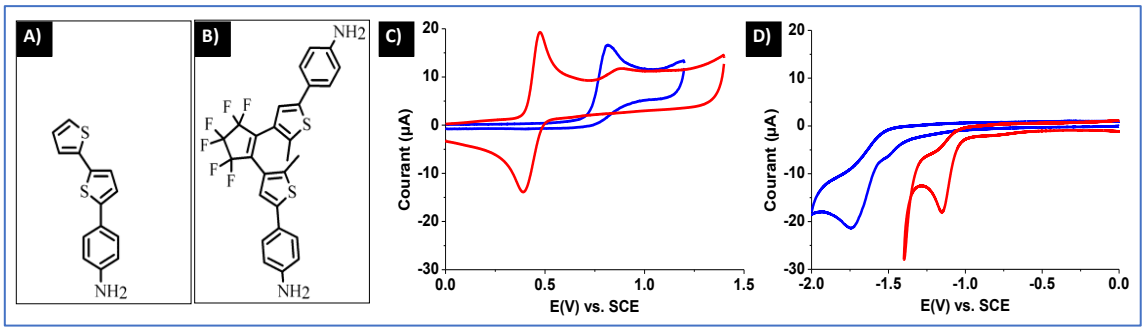


Figure IV.3. A) et **B)** Schémas qui illustrent la structure chimique de la molécule : **A :** (2) et **B :** 1_{FO}. **C)** et **D)** Comportement électrochimique du diaryléthène sous sa forme ouverte et fermée en solution : Voltamogrammes cycliques de (bleu) ouverte et (rouge) fermée : **C :** en oxydation et **D :** en réduction. Electrolyte support : 0.1 mol.L^{-1} $TBAPF_6$, vitesse de balayage : 0.1V/s.

Les propriétés de la photo-commutation ainsi que les comportements électrochimiques du 1_{FO} en solution sont rapportés et décrits dans le chapitre III, partie 1 de ce manuscrit. En bref, la photo-cyclisation se produit sous la lumière ultraviolette (365nm) et la photo-réversion sous la lumière visible (450nm). Quant aux propriétés électrochimiques, et dans le domaine des potentiels positifs qui est illustré sur la figure IV.3C, le voltamogramme cyclique de 1_{FO} (courbe bleue) montre un pic irréversible à 0.81 V/SCE, attribué à l'oxydation des motifs aniline. Pour la 1_{FF} (courbe rouge, après irradiation de la solution avec de la lumière UV), le même pic d'oxydation à 0.87 V/SCE a été observé avec un autre signal redox plus intense et réversible à 0.47 V/SCE, attribué à l'oxydation du noyau photochrome DAE. En effet, rappelons que les films d'oligo(BTB) se dopent et commutent entre un état isolant et un état conducteur à un potentiel proche de 0.5 V/SCE[67]. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, ces résultats indiquent que l'énergie de la HOMO de (1_{FF}) est proche de - 5.1 eV et est presque en résonance avec celle du BTB[86] greffé sur la surface (proche de -5.2 eV), tandis que celle de (1_{FO}) est proche de - 5.5 eV et est bien en dessous (tableau IV.1). Par ailleurs, les VC dans le domaine des potentiels négatifs, de 1_{FO} (bleue, figure IV.3D) et 1_{FF} (rouge, figure IV.3D) montrent des signaux irréversibles autour de -1.7 V/SCE et à -1.2 V/SCE.

Pour la suite, nous avons choisi d'électro-greffer successivement les deux systèmes moléculaires sélectionnés (BTB/DAE) par réduction de leurs sels de diazoniums généré *in situ*.

1.1.2. Greffage des oligomères BTB et des oligomères DAE/BTB et comparaison avec le greffage des oligomères DAE sur surface

Le sel de diazonium de chaque molécule a été généré *in situ* et séparément, dans deux cellules de même type que celle utilisée précédemment et en suivant la même procédure

décrite dans le chapitre III, partie 1. Le greffage des deux couches a donc été réalisé successivement. Les VC enregistrés lors des greffages sur des électrodes d'or sont donnés sur la figure IV.4.

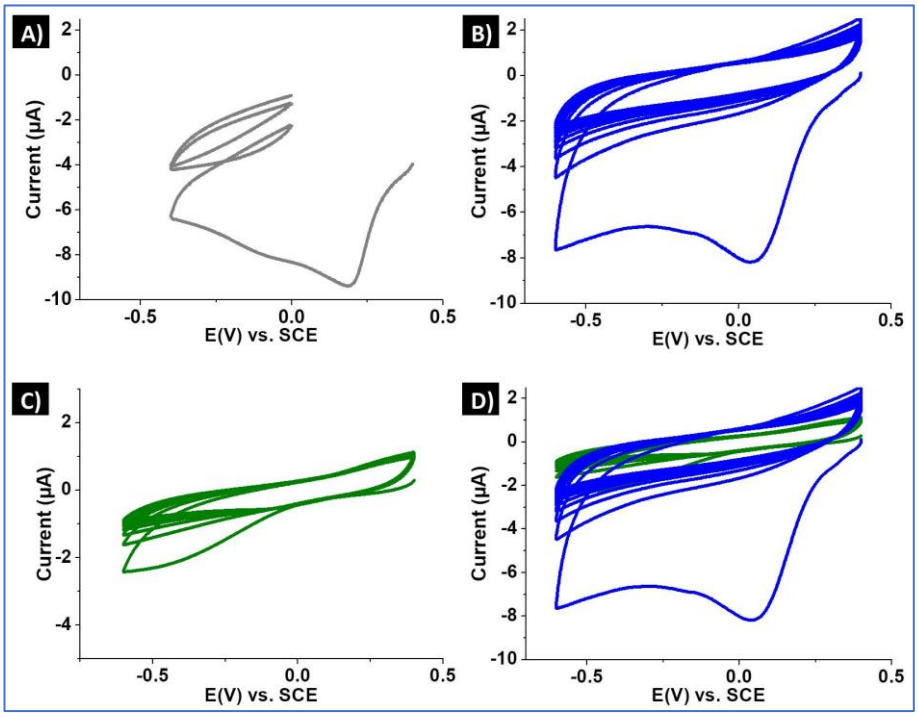


Figure IV.4. Électro-greffage de BTB, DAE et DAE/BTB sur or : Voltamogrammes cycliques de l'électroréduction du cation diazonium correspondant de **A)** BTB, **B)** DAE et **C)** DAE sur électrodes d'or. **D)** Comparaison des deux VC dans **B** et **C**. Électrolyte support 0.1 mol.L^{-1} $TBAPF_6$, vitesse de balayage 0.1V/s.

La figure IV.4A montre le courant enregistré pendant la réduction du diazonium et le dépôt de BTB. Il affiche un pic cathodique irréversible atteignant un courant maximum de -10 µA et centré à 0.2 V/SCE. Ce signal est attribué à la réduction du cation diazonium BTB-N_2^+. Au cours des cycles suivants, il disparaît. Ce comportement est courant pour l'électroréduction des sels de diazonium et signifie qu'une couche organique isolante est réalisée et bloque le courant. La figure IV.4B montre un comportement similaire pour la réduction du sel de diazonium généré *in situ* à partir de 1_{FO} avec un pic cathodique irréversible centré à 0.15 V/SCE et un courant atteignant -9 µA sur une électrode en or nue. Ensuite, nous avons greffé le DAE sur la première couche de BTB/Au. La figure IV.4C montre que le courant enregistré lors du dépôt est beaucoup plus petit que le courant enregistré lors de dépôt de DAE sur électrode nue (-2.5 µA *vs.* -9 µA). La figure IV.4D compare les deux VC des deux figures IV.4B et IV.4C. On peut remarquer que non seulement le courant enregistré pendant le dépôt de DAE sur la première couche de BTB et de DAE sur de l'or nue (IV.4D, vert) est beaucoup plus petit (-2.5 µA) (IV.4D, bleu) mais que par ailleurs le pic de réduction est décalé vers des potentiels plus négatifs ce qui suggère un transfert

d'électron plus lent. Ceci est attribué à la présence de la couche de BTB qui est isolante sur cette plage et qui par conséquent empêche la réduction massive du sel de diazonium de DAE. Néanmoins, le film de BTB est ici suffisamment fin pour permettre la réduction d'une certaine quantité de diazonium générée à partir de 1_{FO}. Notons que si la première couche de BTB a une épaisseur trop importante, le courant de réduction lors de l'électroréduction du deuxième sel de diazonium devient très faible. L'influence de l'épaisseur de la première couche de BTB sur le greffage de DAE a été étudiée et sera présentée en détail à la fin de la sous-section suivante.

Par ailleurs et après le dépôt sur surfaces, les films obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physicochimiques.

1.1.3. Caractérisation à l'état solide

1.1.3.1. Caractérisation électrochimique

La voltamétrie cyclique a été utilisée comme une technique électrochimique de caractérisation des surfaces d'électrodes modifiées, avec du décaméthylferrocène (DmFc) et du ferrocène (Fc) comme sondes électrochimiques, comme nous l'avons effectué dans le chapitre III.

Les figures IV.5A et IV.5B montrent la réponse du DmFc et du Fc sur une électrode nue, une électrode BTB/Au et une électrode DAE_{FO}/BTB/Au. Le signal réversible habituel des sondes redox sur l'électrode nue (figures IV.5A et IV.5B, courbes noires) devient un signal irréversible sur l'électrode BTB/Au (figures IV.5A et IV.5B, courbes grises). Ce phénomène a déjà été décrit à de nombreuses reprises[67,154] et indique que les couches BTB peuvent passer de manière réversible d'un état isolant à un état conducteur à un potentiel proche de 0.5 V/SCE. En conséquence, les pics d'oxydation de DmFc et de Fc sur cette électrode sont décalés vers 0.5-0.6 V car ils ne peuvent être oxydés qu'à un potentiel supérieur au potentiel de commutation de la couche BTB. Par ailleurs, les deux sondes sont oxydées au même potentiel comme cela est illustré sur la figure IV.5C malgré le fait que leurs potentiels redox standard sont différents, ce qui montre clairement que la commutation de la couche de BTB contrôle le transfert d'électron vers les sondes redox en solution. Une autre conséquence est que le $DmFc^+$ et le Fc^+ ne peuvent pas être réduits dans le balayage inverse, car le film BTB est de retour dans sa forme isolante à -0.2V et 0.3V où $DmFc^+$ et Fc^+, commencent généralement à être réduits sur une électrode nue, respectivement.

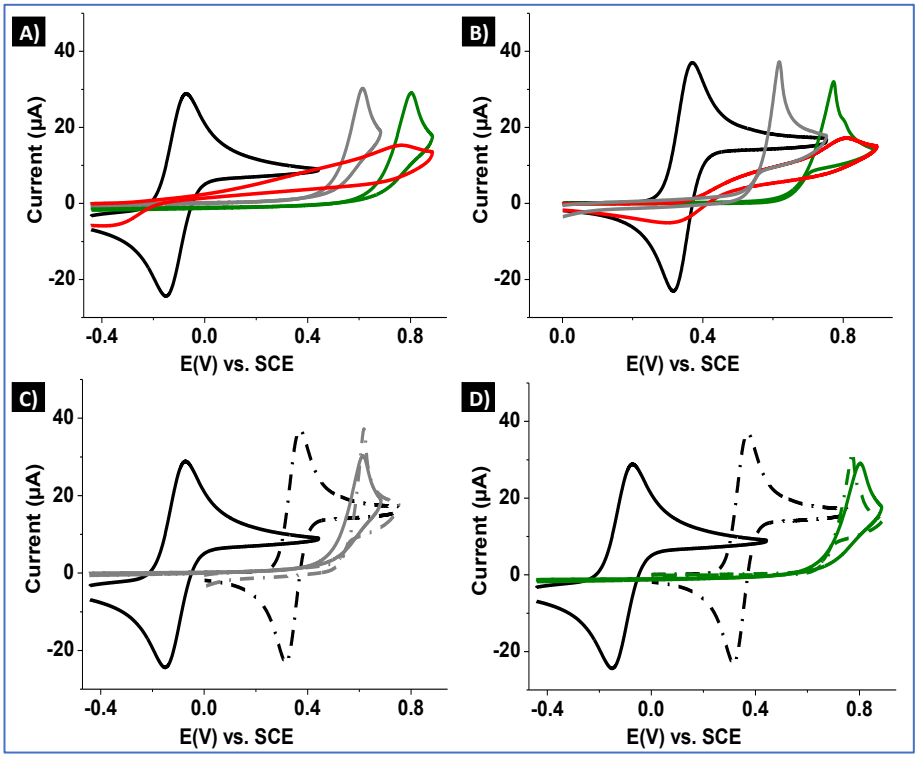


Figure IV.5. Réponses électrochimiques dans des solutions 5 m.mol.L^{-1} du **A)** ferrocène et **B)** décaméthylferrocène dans l'ACN sur des électrodes (noires) nues et modifiées par (grises) BTB, et (vertes) DAE/BTB avant et (rouges) après irradiation UV. **C)** Comparaison des courbes grises dans **A** et **B**. **D)** Comparaison des courbes vertes dans **A** et **B**. Nombre des cycles : 1 et 5 VC dans la plage [-0.4, +0.4] et [-0.4, 0] V/SCE, respectivement ont été utilisés pour le greffage de BTB et 14 VC dans la plage [-0.8, +0.4] V/SCE ont été utilisés pour le greffage de DAE. Électrolyte support : 0.1 mol.L^{-1} $TBAPF_6$, vitesse de balayage 0.1 V/s.

Lorsque le DmFc et le Fc sont oxydés sur une électrode DAE_{FO}/BTB/Au, les signaux sont à nouveau irréversibles mais les pics d'oxydation des deux sondes sont en outre décalés à 0.8V/SCE (figures IV.5A et IV.5B, courbes vertes). Ici encore, les deux sondes sont oxydées au même potentiel (figure IV.5D) et il n'y a pas de signaux de réduction sur les balayages inverses. Ceci montre clairement que DAE_{FO} a été greffé sur l'électrode BTB/Au. La nouvelle couche présente toujours un comportement de commutation, mais à un potentiel plus élevé que celui de la couche BTB initiale.

Cela suggère que l'énergie de la HOMO de la bicouche est plus basse par rapport à celle du BTB, et par la suite une nouvelle molécule DAEBTB est formée. Cela suggère également que les unités BTB et DAE_{FO} sont liées de manière covalente l'une à l'autre, et que le couplage électronique entre ces deux unités est fort.

Ensuite, ces électrodes DAE_{FO}/BTB/Au ont été irradiées avec de la lumière UV pour rechercher et mettre en évidence la possible photo-activité des films induite par les unités DAE. Les courbes rouges des deux figures IV.5A et IV.5B montrent la réponse électrochimique du DmFc et Fc sur les électrodes DAE/BTB irradiées aux UV. Le DmFc et le

Fc peuvent maintenant être oxydés et réduits à des potentiels proches de ceux d'une électrode nue même si les signaux électrochimiques sont très étalés avec des ΔEp très grands montrant que l'oxydation et la réduction des sondes sur les couches irradiées sont bien plus lentes que sur électrodes nues. Cela indique que certaines unités DAE_{FF} ont été générées en surface par irradiation et agissent comme des relais d'électrons et/ou que cette transformation a généré des nanopores dans la couche initiale. Le nombre d'unités DAE subissant ce basculement reste inconnu mais est suffisamment élevé pour que la couche devienne partiellement transparente vis-à-vis des sondes.

Nous avons ensuite étudié la réversibilité de système en irradiant la surface par la lumière visible. Les VC de la réponse du Fc obtenues sont illustrées (lignes vertes discontinues) sur la figure IV.6. Nous pouvons remarquer que le transfert d'électron du Fc a commencé à devenir partiellement bloqué de nouveau ce qui montre que la photo-commutation du système est partiellement réversible.

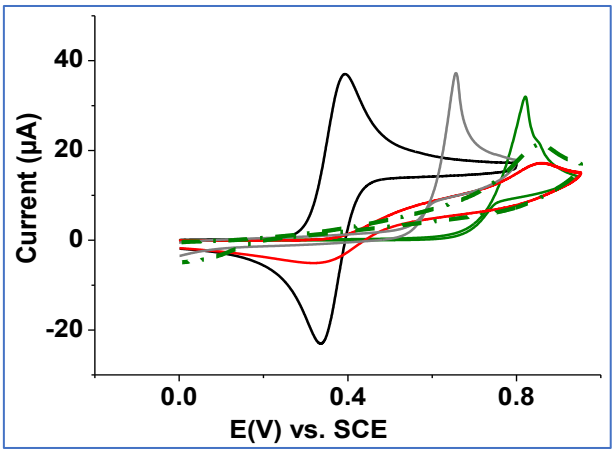


Figure IV.6. Réponses électrochimiques dans des solutions 5 m.mol.L^{-1} du ferrocène dans l'ACN sur des électrodes (noires) nues et modifiées par (grises) BTB, (vertes continues) DAE/BTB avant et (rouges) après irradiation UV. Enfin les courbes vertes discontinues ont été obtenues après irradiation par la lumière visible. Électrolyte support : 0.1 mol.L^{-1} $TBAPF_6$, vitesse de balayage 0.1 V/s.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'épaisseur de la première couche de BTB peut jouer un rôle important sur la possibilité de greffer une deuxième couche au-dessus. Pour étudier cela, des électrodes de carbone ont été auparavant modifiées par une couche de BTB en effectuant 20 cycles de greffage ($BTB_{20cycles}$, figure IV.7A, gris) et une autre couche en effectuant 14 cycles ($BTB_{14cycles}$, figure IV.7B, gris). Ensuite, nous avons greffé une couche de DAE sur les deux différentes couches de BTB en effectuant 14 cycles de greffage ($DAE_{14cycles}$, figures IV.7A et IV.7B, verts). La figure IV.7C montre un 3ème greffage de la même couche de $DAE_{14cycles}$ (verts) sur $BTB_{6cycles}$ (étudié précédemment). Les trois VC

enregistrés lors de greffage de $DAE_{14cycles}$ sur les trois différentes couches de BTB sont superposés sur la figure IV.7D.

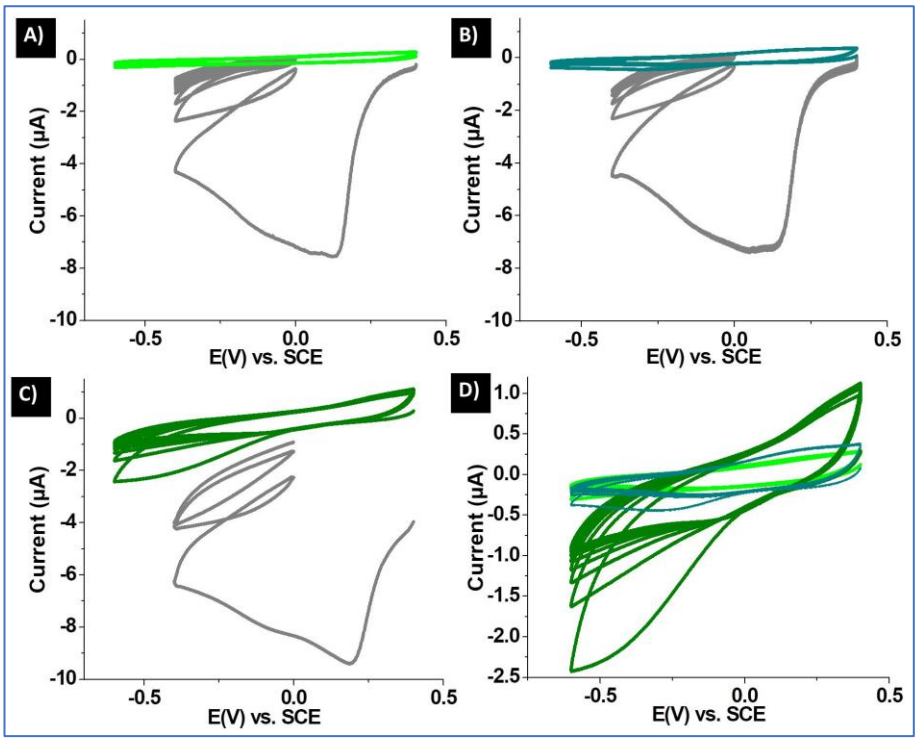


Figure IV.7. Voltamogrammes cycliques de l'électroréduction du cation diazonium correspondant de (gris) BTB et (verts) DAE comme seconde couche sur des électrodes de carbone vitreux. **A)** $BTB_{20cycles}$, $DAE_{14cycles}$. **B)** $BTB_{14cycles}$, $DAE_{14cycles}$. **C)** $BTB_{6cycles}$, $DAE_{14cycles}$. **D)** Comparaison entre les trois courbes vertes de l'électro-greffage de $DAE_{14\ cycles}$ sur les trois différentes couches de BTB. Électrolyte support 0.1 $mol.L^{-1}$ $TBAPF_6$, vitesse de balayage 0.1V/s.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, pour le greffage de $DAE_{14cycles}$ sur $BTB_{6cycles}$ nous avons perçu que la première vague de réduction observée diminue en intensité au fur et à mesure avec le balayage des cycles. Ce phénomène a été attribué à la formation d'une couche de $DAE_{14cycles}$ sur la première couche de $BTB_{6cycles}$. Cette dernière n'a empêché que partiellement la réduction d'autres fonctions diazonium présentes en solution, et par ailleurs on peut remarquer sur les VC que même après 14 cycles de greffage le courant n'est pas nul.

Quant au courant enregistré lors de dépôt de $DAE_{14cycles}$ sur $BTB_{14cycles}$, la première vague de réduction est légèrement observable et sa densité en courant est très faible (0.5 µA). Cela peut indiquer que la deuxième couche de $DAE_{14cycles}$ est difficilement formée sur la première couche de $BTB_{14cycles}$.

Du côté du courant enregistré lors de dépôt de $DAE_{14cycles}$ sur $BTB_{20cycles}$, il est très faible (presque nul). En effet, le VC de greffage ne montre aucun pic de réduction lors du premier cycle de greffage et la densité de courant ne diminue pas lors des cycles suivants.

En effet, pour ce dernier cas, le film de $BTB_{20cycles}$ est suffisamment épais pour ne pas permettre la réduction d'autres fonctions diazonium. En diminuant le nombre de cycles lors du greffage de la première couche ($BTB_{14cycles}$), l'épaisseur de BTB commence à se réduire et par conséquent, la réduction d'autres fonctions diazonium est possible mais très difficile. En continuant la diminution du nombre de cycle ($BTB_{6cycles}$), cette fois-ci, le film de BTB est suffisamment fin pour permettre la réduction d'une certaine quantité de diazonium généré à partir de 1_{FO}.

Ensuite, nous nous intéressons à la réponse électrochimique du Fc (5 m $mol.L^{-1}$) en tant que sonde redox externe via à vis les trois électrodes modifiées (figures IV.8A, IV.8B et IV.8C).

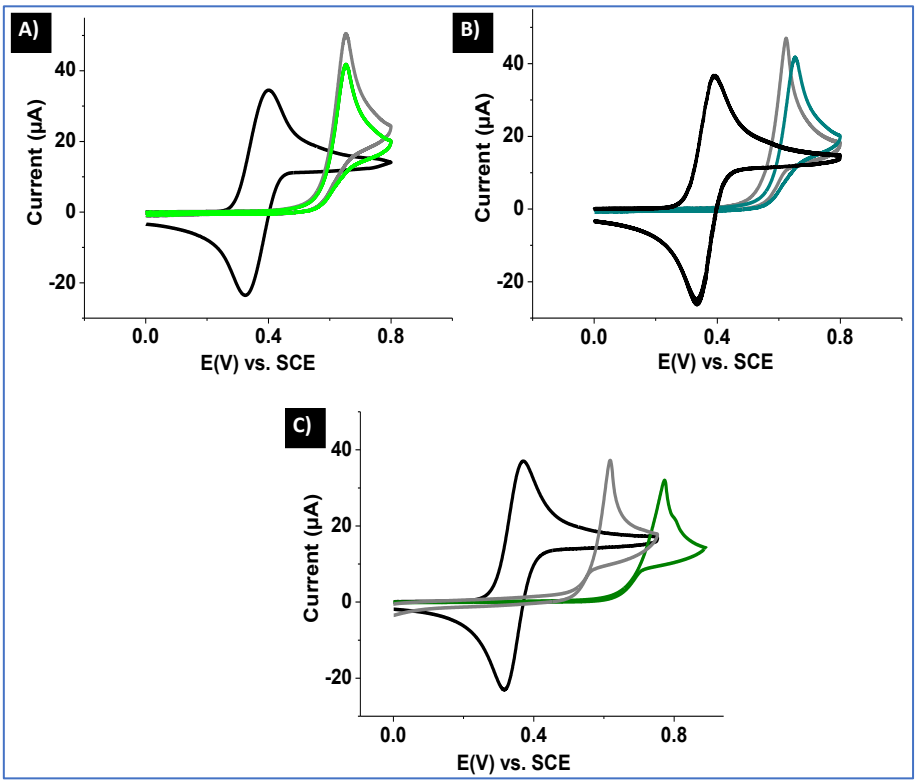


Figure IV.8. Réponses électrochimiques dans des solutions 5 m $mol.L^{-1}$ dans l'ACN sur des électrodes de carbone vitreux (noires) nues et modifiées par (grises) BTB en modifiant le nombre de cycles de greffage, et (vertes) $DAE_{14cycles}$. **A)** $BTB_{20cycles}$, $DAE_{14cycles}$. **B)** $BTB_{14cycles}$, $DAE_{14cycles}$. **C)** $BTB_{6cycles}$, $DAE_{14cycles}$. Électrolyte support 0.1 $mol.L^{-1}$ $TBAPF_6$, vitesse de balayage 0.1V/s.

Quand nous avons greffé $DAE_{14cycles}$ sur $BTB_{20cycles}$, les courbes d'oxydation du ferrocène ne montrent aucune différence avant et après le greffage du DAE ce qui confirme nos observations : la couche de $BTB_{20cycles}$ déjà greffée est bloquante et ne permet pas de voir un effet d'un éventuel greffage du DAE. Seul le comportement de diode du BTB initialement déposé est observable et aucun déplacement du pic d'oxydation du ferrocène n'est observé (figure IV.8A).

Quand nous avons greffé $DAE_{14cycles}$ sur $BTB_{14cycles}$, les courbes commencent à montrer une légère différence avant et après le greffage.

Quant aux courbes enregistrées avant et après le greffage de $DAE_{14cycles}$ sur $BTB_{6cycles}$, une différence importante est perceptible. Comme nous l'avons discuté précédemment cela est dû aux changements de nombre de cycles de greffage de BTB et par conséquent de l'épaisseur de cette couche qui est devenue suffisamment faible ce qui a permis la réduction d'une certaine quantité de diazonium générée à partir de la deuxième couche de DAE.

Ces résultats laissent présager que le greffage du DAE n'est possible que sur une couche de BTB dont l'épaisseur n'est pas trop importante.

Pour résumer, l'étude électrochimique ci-dessus montre qu'une double couche DAE/BTB a été greffée avec succès sur surfaces. Les électrodes modifiées présentent une double commutation. Une première, associée à la chaîne d'oligo-thiophène, déclenchée par le potentiel appliqué, modifie la conductivité de la couche. En effet, la couche DAE/BTB bloque le transfert d'électrons du Fc vers la surface métallique démontrant l'homogénéité du film sur toute la surface. (La présence de *pinholes* serait révélée par une légère augmentation du courant autour du potentiel standard des sondes redox (0.4V/SCE) ce qui n'est pas le cas). Pour un balayage au-delà de 0.8 V/SCE, le pic d'oxydation Fc apparaît enfin, la couche DAE/BTB est électro-active et devient dopée p à cette valeur de potentiel particulière de commutation. La seconde commutation déclenchée par la lumière, permet l'inter-conversion des unités photochromes DAE, alternant entre la FO non conjuguée et la FF conjuguée. Nous pensons que ce résultat est unique car une double commutation de ce type est rarement observée dans la littérature.

1.1.3.2. Caractérisation des surfaces d'or modifiées par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS)

Les analyses XPS peuvent montrer la présence en surface des molécules utilisées lors du greffage, en comparant les spectres obtenus avant et après la fonctionnalisation. Une estimation de l'épaisseur de la couche greffée peut être aussi effectuée en analysant l'atténuation du signal du métal sur lequel a été généré le dépôt. Pour caractériser les couches DAE/BTB par XPS, nous avons greffé ces molécules sur des surfaces larges en or. Les figures IV.9 et IV.10 montrent, respectivement, les données XPS de la première couche de BTB et de la bicouche DAE/BTB déposées sur l'or.

Les signaux correspondant au carbone, à l'or et au soufre peuvent être vus sur le spectre grande échelle qui montre toute la gamme d'énergies de liaison (figures IV.9A et IV.10A), tandis que le pic correspondant aux atomes de fluor ne peut être observé que lorsque la deuxième couche de DAE a été sur-greffée en surface. Notons que sur la surface modifiée par le BTB (figure IV.9), nous observons aucun pic à 400 eV et donc la surface est dépourvue d'atome d'azote.

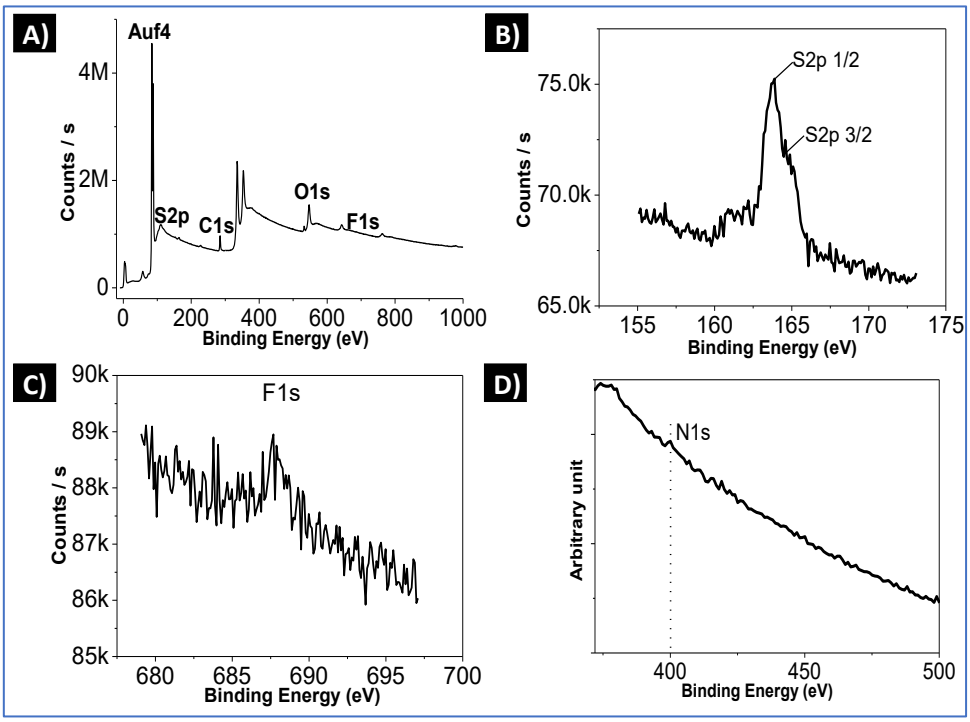
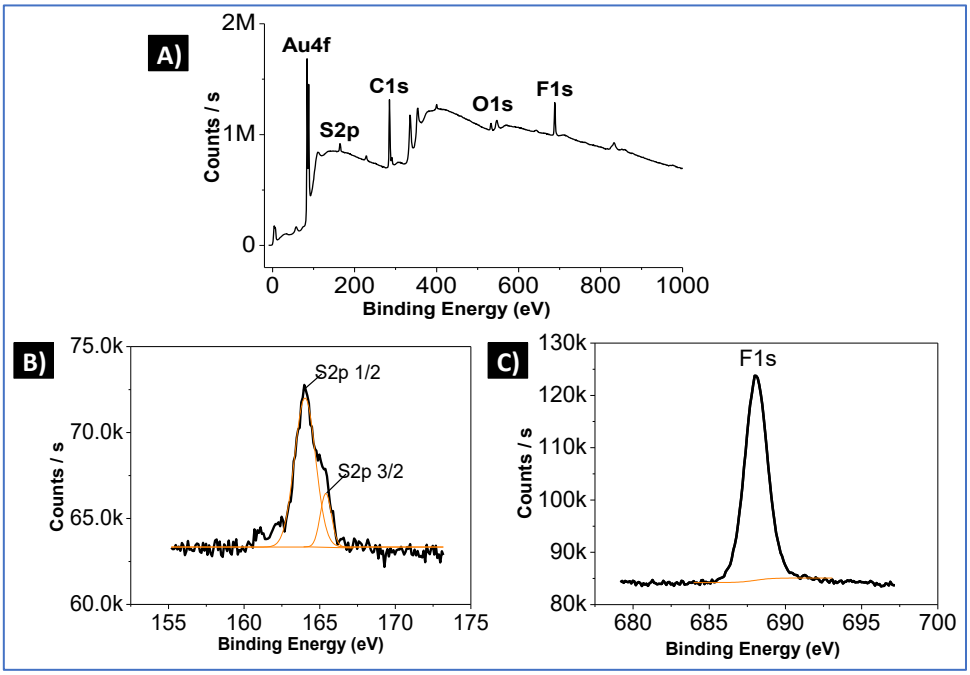


Figure IV.9. Caractérisation XPS de la surface d'or modifiée par des oligomères de BTB : **A)** Spectre XPS grande échelle qui montre toute la gamme d'énergie. **B)** Spectre XPS haute résolution de S_{2p}. **C)** Spectre XPS haute résolution de F_{1s}. **D)** Spectre XPS de N_{1s}. L'épaisseur de cette couche a été mesurée par AFM, elle est de ~ 5nm, les détails des mesures seront donnés dans la sous-section suivante.



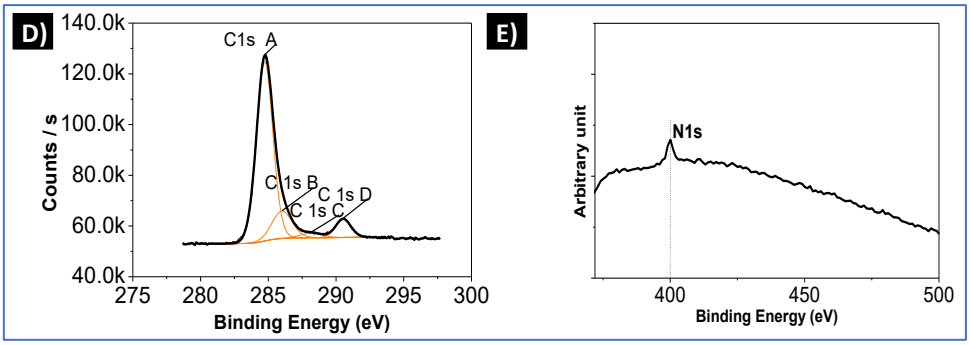


Figure IV.10. Caractérisation XPS de la surface d'or modifiée par des oligomères de DAE/BTB : **A)** Spectre XPS grande échelle qui montre toute la gamme d'énergie. **B)** Spectre XPS haute résolution de S_{2p}. **C)** Spectre XPS haute résolution de F_{1s}. **D)** Spectre XPS haute résolution de C_{1s}. **E)** Spectre XPS de N_{1s}. L'épaisseur de cette couche a été mesurée par AFM, elle est de 4nm, les détails seront donnés dans la sous-section suivante.

Quant au système bicouche (figure IV.10), le spectre haute résolution de S_{2p} montre les doubles pics typiques $S_{2p}^{1/2}$ et $S_{2p}^{3/2}$ attribués au soufre des cycles thiophène (figure IV.10B). Le spectre haute résolution des fluors F_{1s} affiche un pic à 688 eV qui correspondent aux atomes de fluor du DAE (figure IV.10C). Ce pic est difficilement observé sur la première couche de BTB avant de greffer le DAE (figure IV.9B). De plus, l'atténuation du signal d'or après le greffage de la couche de DAE passe de 41.56% à 9.36% et indique à nouveau l'épaississement de la couche sur l'électrode modifiée (colonne 1 du tableau IV.2 et tableau IV.3). Le spectre haute résolution de C_{1s} (figure IV.10D) montre deux pics principaux à 285 eV et 291 eV attribués respectivement aux atomes de carbone aromatiques et aux atomes de carbone liés aux fluors, tandis que le petit pic du signal de N_{1s} à 400 eV (IV.10E), et comme nous l'avons déjà démontré en chapitre III, partie 1, confirme qu'il n'y a pas de groupes azo dans le film DAE/BTB mais indique que certains groupes amines n'ayant pas réagi peuvent être impliqué en tant que groupes terminaux du système bicouche. Nous pouvons noter aussi que ce pic est presque non observable pour le film de BTB (IV.9C) car cette molécule possède qu'un seul groupe terminal d'amine à l'opposé de la molécule de DAE.

Tableau IV.2. Les données XPS pour la première couche greffée des oligomères BTB montrant les énergies de liaison et les % atomiques.

Élément	**Au_{4f}**	**C_{1s} A**	**O_{1s}**	**S_{2p}**
BE (eV)	84	285	533	164
% atomique	41.56	47.00	6.28	5.16

Tableau IV.3. Les données XPS pour la bicouche greffée des oligomères DAE/BTB montrant les énergies de liaison et les % atomiques.

Élément	**Au_{4f}**	**C_{1s} A**	**C_{1s} B**	**C_{1s} C**	**C_{1s} D**	**F_{1s}**	**O_{1s}**	**S_{2p}**
BE (eV)	84	285	286	288	291	688	533	164
% atomique	9.36	53.58	9.16	2.35	5.16	12.08	2.81	5.51

Ensuite, nous avons calculé les rapports atomiques théoriques dans l'hypothèse où la couche formée est constituée d'une couche unique de DAE, et aussi dans l'hypothèse où la couche formée est constituée d'une seule bicouche DAE/BTB, soit une unité de DAE sur une unité de BTB (1(DAE)/1(BTB)). Ceci a été fait afin de comparer les valeurs théoriques trouvées avec celles obtenues expérimentalement à partir des données XPS de la bicouche DAE/BTB analysée. Notons que la bicouche étudiée ayant une épaisseur pour chaque couche plus grande que la longueur d'une seule unité moléculaire, les deux hypothèses utilisées ne sont que des repères utiles pour comparer les rapports atomiques observés expérimentalement. Les rapports atomiques obtenus sont présentés dans le tableau IV.4.

Pour la couche unique DAE, les valeurs des rapports calculées théoriquement de (F/S), (C/S) et (C/F) sont respectivement 3.00, 13.50 et 4.50 (colonne 2 du tableau IV.4). Tandis que pour la bicouche DAE/BTB, les rapports expérimentaux obtenus par XPS sont 2.2, 12.75 et 5.82, respectivement (colonne 3 du tableau IV.4). Ces rapports expérimentaux représentent des valeurs intermédiaires entre celles calculées à partir de la couche unique et les valeurs théoriques attendues d'une bicouche (1(DAE)/1(BTB)) qui sont 1.5, 10.85 et 6.80, respectivement (colonne 4 du tableau IV.4). Cela suggère la présence de la première couche de BTB et suggère aussi que la couche formée est constituée de plus qu'une seule bicouche de (1(DAE)/1(BTB)) et est constituée d'oligomère *block* de formule $(DAE)_n$-$(BTB)_m$ où les indices n et m indiquent les nombres de monomère constituant la couche greffée. Par ailleurs, la mesure de l'épaisseur des couches donne une idée sur le nombre de monomères impliqués dans ces couches, admettant qu'une unité de BTB a une « épaisseur » de 1.3nm, et une unité de DAE a une « épaisseur » de 1.68nm[92].

Tableau IV.4. Rapports atomiques calculés à partir des données expérimentales et de la théorie.

Rapport atomique	Théorique pour oligo(DAE)	Expérimental pour oligo(DAE)/oligo(BTB)	Théorique pour 1(DAE)/1(BTB)
F/S	3.00	2.20	1.50
C/S	13.50	12.75	10.85
C/F	4.50	5.82	6.80
F_{688eV}/C_{291eV}	2.00	2.34	2.00
C_{285eV}/C_{291eV}	8.00	10.38	12.66

En analysant plus en détail, les signaux carbone et fluor haute résolution donnent des rapports de 2.34 et 10.38 pour (F_{688eV})/(C_{291eV}) et (C_{285eV})/(C_{291eV}) respectivement, avec C_{291eV} qui est le signal des atomes de carbone liés au fluor et C_{285eV} qui est le signal des atomes de carbone aromatique pour la bicouche DAE/BTB. Les valeurs théoriques sont, respectivement 2 et 8 pour une couche unique de DAE, et 2 et 12.66, respectivement pour une seule bicouche (1(DAE)/1(BTB)) (tableau IV.4). Quant au rapport atomique (F_{688eV})/(C_{291eV}), il existe un bon accord entre les différents rapports théoriques, et le rapport expérimental, cela confirme la présence de la molécule DAE sur la surface. Quant au rapport atomique (C_{285eV})/(C_{291eV}), le rapport expérimental présente une valeur intermédiaire entre les deux rapports théoriques calculés. Il est plus grand que le rapport obtenu à partir de la couche unique de DAE et plus petit que le rapport théorique calculé à partir d'une bicouche unique de (1(DAE)/1(BTB)), cela confirme la présence de la première couche de BTB et suggère que le signal de cette première couche est moins détecté par l'XPS et que la couche formée est bien constituée d'une bicouche de formule $(DAE)_n$-$(BTB)_m$.

Par ailleurs, les analyses par XPS d'une surface fonctionnalisée et de la même surface avant fonctionnalisation peuvent fournir une estimation de l'épaisseur de la couche formée, en suivant l'atténuation du signal du substrat sur lequel a été effectué le dépôt[155]. Nous avons donc estimé les épaisseurs des deux couches formées sur la surface. En effet, le spectre de l'or, avant (noir) et après (gris) électro-greffage de BTB présenté sur la figure IV.11, montre une atténuation de ce signal après le dépôt (cela montre qu'une couche organique très fine a été greffée sur la surface analysée).

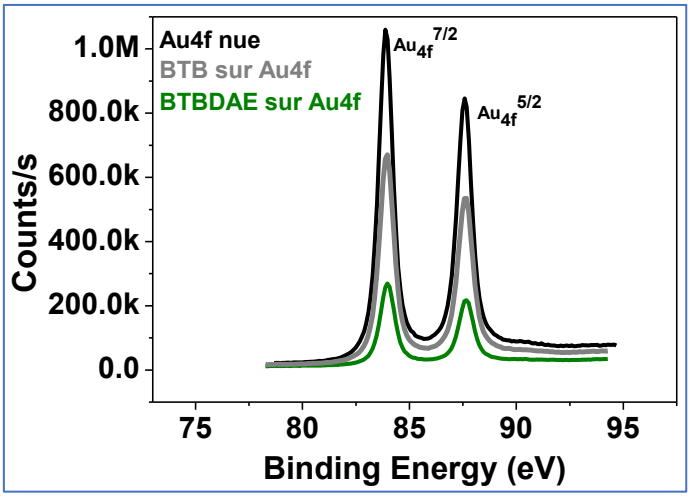


Figure IV.11. Spectres XPS haute résolution d'Au_{4f} (noir) nue, (Gris) modifiée par une couche de BTB, et (vert) modifiée par une couche de DAE/BTB.

Si on calcule maintenant la différence entre les intensités du signal d'$Au_{4f}^{7/2}$ (courbe noire et grise sur la figure IV.11), et en supposant que le XPS peut sonder au maximum 10nm de la composition de l'échantillon en profondeur, on peut donc estimer une épaisseur de 3.7nm (~3 monomères) de la première couche greffée. Prenons maintenant la courbe verte sur la figure qui montre le signal de l'Au_{4f} après le greffage de la deuxième couche de DAE sur l'or déjà modifiée par le BTB. Ce spectre montre aussi que le signal d'or continu à être atténué après dépôt du photochrome ce qui est synonyme de la présence d'une couche organique plus épaisse que celle obtenue après le premier dépôt. En effet, si le signal de l'or reste toujours visible après le dépôt du DAE, cela suggère que l'épaisseur totale de la bicouche déposée est inférieure de 10nm. De même, nous avons également estimé l'épaisseur de cette seconde couche en calculant la différence entre les intensités du signal d'$Au_{4f}^{7/2}$ des deux courbes noires et vertes ce qui a donné une épaisseur totale de la bicouche de 7.5nm et par conséquent une épaisseur de 3.8nm (~2 monomères) pour la deuxième couche de DAE déposée sur la surface. En fait, la dépendance de l'épaisseur en fonction du taux d'atténuation n'est pas linéaire. Nous avons donc refait la mesure des épaisseurs des couches déposées suivant la formule rapportée par Whitesides et al.[156] sur la base de l'intensité du pic $Au_{4f}^{7/2}$ obtenue pour les trois surfaces. Les détails du calcul sont donnés dans les annexes (partie C1). Toutefois, il ne s'agit là que d'une estimation et non pas une technique de mesure à proprement parler.

Ces résultats confirment en outre que la bicouche DAE/BTB a été bien greffée sur la surface d'or *via* l'électroréduction du diazonium générée *in situ* à partir des molécules (2) et (1_{FO}) successivement, et que la composition du film formé correspond à ce qui est attendu. Par ailleurs, l'épaisseur de la bicouche déposée sur l'or peut être contrôlée en changeant les conditions électrochimiques de dépôt. Cela a déjà été largement démontré dans la littérature[44,56,57,130,131].

Pour la suite, nous allons générer différentes bicouches en modifiant les conditions de dépôt (principalement le nombre de cycles de greffage) sur des électrodes en or et nous allons mesurer les épaisseurs après chaque dépôt par la microscopie à force atomique (AFM).

1.1.3.3. Mesures des épaisseurs par microscopie à force atomique (AFM)

Nous avons greffé les deux molécules sur des bandes de microélectrodes en or (20µm x 2cm et 45nm d'épaisseur sur Si/SiO_2). Nous avons mesuré les épaisseurs en suivant la technique de la marche d'or lithographiée (détaillée en chapitre III, partie 1). Pour cela, il faut rappeler que, les bandes d'Au nues doivent d'abord être étudiées avec le profil d'ajustement

gaussien (à l'aide du logiciel SPIP) pour estimer la hauteur statistique d'Au évaporée sur les substrats. Ensuite, une imagerie AFM doit être réalisée sur les bandes Au modifiées par la première couche (BTB) puis par la deuxième couche (DAE), et la même analyse doit être répétée, à chaque étape, avec le profil d'ajustement gaussien. L'épaisseur des couches moléculaires électro-greffées sur bandes Au peut être extraite en comparant la hauteur statistique de la couche Au nue et la hauteur statistique d'Au modifiée. Par exemple, la figure IV.12 montre les images AFM avant et après chaque étape de dépôt des couches ainsi que les histogrammes de la hauteur tracés par le logiciel SPIP. Nous pouvons identifier quatre pics : le premier, situé autour de 0nm, représente la tranche de silice, tandis que le second pic, à 44.4nm, correspond à l'électrode à bande d'Au nue. Le troisième à 49.3nm est l'histogramme de hauteur de la bande Au plus la première couche BTB, et montre, en soustrayant l'épaisseur de la bande Au, qu'une couche BTB de 5nm a été déposée. Après dépôt de la couche de DAE, l'épaisseur augmente à nouveau jusqu'à 53.4nm (pic 4) et indique que l'épaisseur totale est de 9 ± 1nm et par conséquent que 4nm de DAE ont été déposés sur la couche BTB_{5nm}.

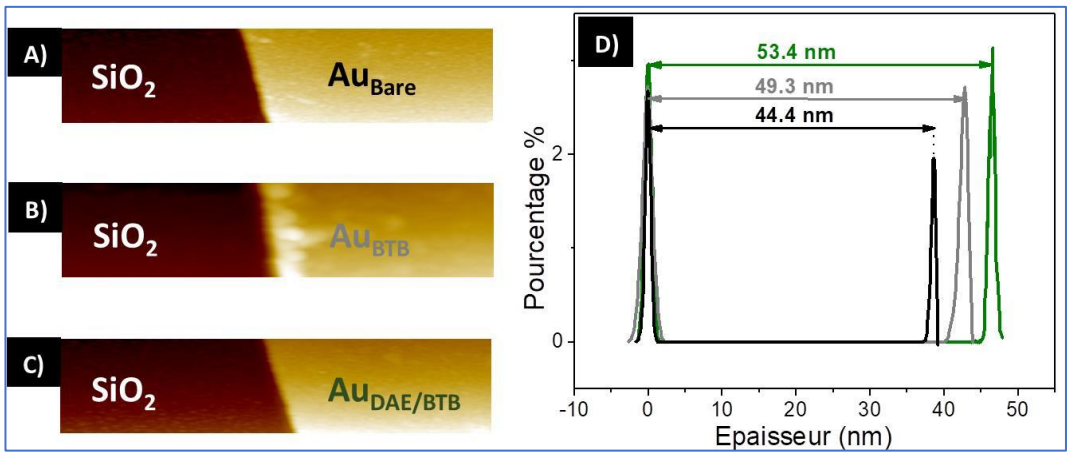


Figure IV.12. Images AFM réalisées en mode *tapping* de la topographie de la **A)** bande d'Au nue, **B)** bande d'Au modifiée par BTB (déposées électrochimiquement en utilisant : [-0.4, +0.4] V/SCE et [-0.4, 0] V/SCE, balayages de 1 et 5 cycles, respectivement) **C)** Bande d'Au modifiée par une bicouche DAE/BTB (déposée électrochimiquement en utilisant : [-0.8, +0.4] V/SCE, 14 cycles) pour le dépôt de la couche de DAE. **D)** Analyse statistique de la hauteur des images AFM correspondantes montrant une épaisseur de film de : $BTB_{4.9nm}$ et $DAE_{4.1nm}$ (Noir, gris et vert respectivement), l'épaisseur totale est de 9 ± 1nm.

D'autres épaisseurs ont été générées et mesurées par la même procédure décrite ci-dessus. Un deuxième exemple est montré dans la figure IV.13 et indique que l'électrode est modifiée en moyenne par une couche de $DAE_{2.5nm}$ déposée sur une première couche de BTB_{3nm}. Rappelons qu'une mesure de l'épaisseur des couches déposées après chaque étape de greffage est toujours nécessaire car les épaisseurs peuvent varier malgré l'utilisation des mêmes paramètres lors du greffage (tableau IV.5).

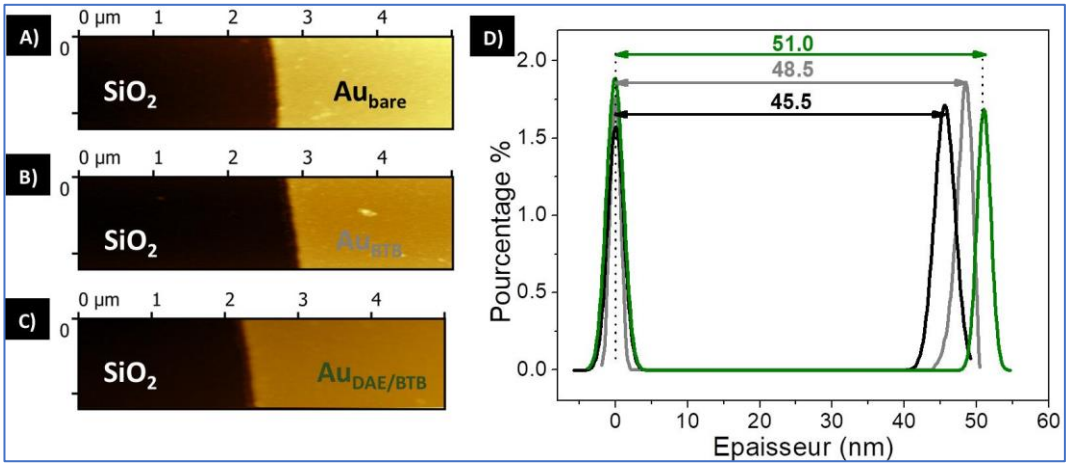


Figure IV.13. Images AFM réalisées en mode *tapping* de la topographie de la **A)** bande d'Au nue, **B)** bande d'Au modifiée par BTB (déposées électrochimiquement en utilisant : [-0.4, +0.4] et [-0.4, 0] V/SCE, 1 et 3 cycles, respectivement). **C)** Bande d'Au modifiée par une bicouche DAE/BTB (déposée électrochimiquement en utilisant : [-0.8, +0.4] V/SCE, 10 cycles). **D)** Analyse statistique de la hauteur des images AFM correspondantes montrant une épaisseur de film de : BTB_{3nm} et $DAE_{2.5nm}$ (Noir, gris et vert respectivement), l'épaisseur totale est de 5.5 ± 1nm.

Tableau IV.5. Paramètres de greffage des oligomères (DAE/BTB) et DAE sur l'or : plage de balayage des voltamogrammes, nombre des cycles, épaisseurs des couches mesurées par AFM, nombre moyen d'unité calculé pour le BTB (m) et le DAE (n) (une unité de BTB a une épaisseur de 1.3nm et une unité de DAE a une épaisseur de 1.68nm[92]), signal XPS d'or. NA signifie non analyser.

	Plage de scan du VC (V/SCE)	**Nombre des cycles**	**Épaisseurs de chaque étape de greffage mesurées par AFM (nm)**	**Épaisseurs totale mesurées par AFM (nm)**	**(DAE)n-(BTB)m**	**Signal XPS d'or (%atomique)**
BTB 1er couche	[-0.4, +0.4] et [-0.4, 0]	1 et 5 respectivement	4.9±1	9.0±1	m= 4 unités	41.56
DAE 2éme couche	[-0.8, +0.4]	14	4.1±1		n= 2 unités	9.36 (m= 3, n= 2)
BTB 1er couche	[-0.4, +0.4]	6	5.1±1	9.9±1	m= 4 unités	33.33
DAE 2éme couche	[-0.8, +0.4]	14	4.8±1		n= 3 unités	9.28
BTB 1er couche	[-0.4, +0.4] et [-0.4, 0]	1 et 3 respectivement	3.0±1	5.5±1	m= 2 unités	NA
DAE 2éme couche	[-0.8, +0.4]	10	2.5±1		n= 1 unité	NA
DAE seule couche	[-0.8, +0.4]	16	8.0±1		5 unités	11.66
DAE seule couche	[-0.8, +0.4]	5	3±1		2 unités	NA

Les nombres moyens d'unités (nombres des monomères) de BTB (m) et de DAE (n) constituant la couche ont été déduits de l'épaisseur de chaque couche mesurée par AFM (tableau IV.5). Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles déterminées par l'atténuation de signal d'or en XPS en utilisant les mêmes conditions de dépôts. Par ailleurs, le tableau IV.5 récapitule plusieurs informations extraites des analyses effectuées par les différentes méthodes (AFM, XPS…) sur les surfaces d'or modifiées.

La rugosité des couches DAE/BTB a été également mesurée par AFM (figure IV.14), elle est d'environ 1.1nm et donc proche de celle d'Au nue (0.8nm).

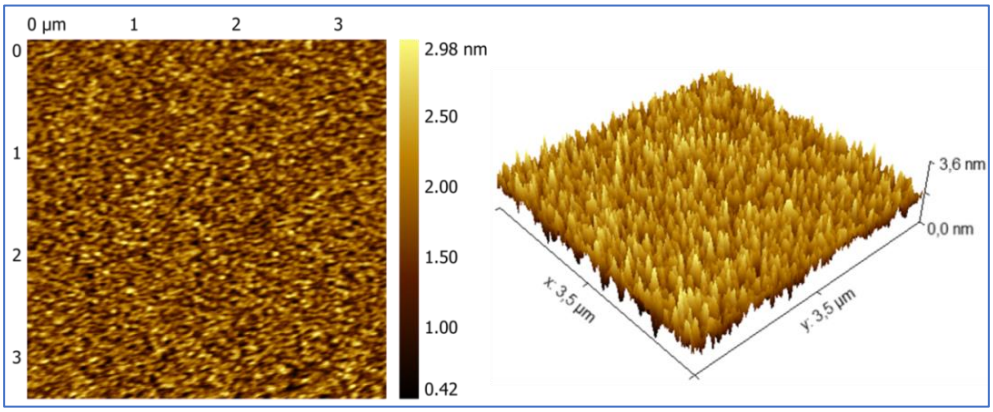


Figure IV.14. Topographie AFM d'électrodes en or modifiées DAE/BTB 3.5x3.5 µm^2 (~ 9nm d'épaisseur) montrant une rugosité de 1.1nm sur l'image 3D.

Pour résumer, les groupes aniline de (2) et de (1_{FO}) ont été employés pour la génération *in situ* de diazonium correspondant et pour un dépôt successif des couches ultra-minces sur surface. Nous avons montré que des couches ultra-minces à base de photochrome DAE peuvent être facilement sur-greffées sur une première couche de BTB pour former une bicouche sur l'électrode Au par électroréduction du sel de diazonium. Les résultats électrochimiques suggèrent que le couplage électronique entre les deux couches est fort. Nous avons également montré que les électrodes DAE/BTB/Au présentent une double commutation en milieu électrochimique. La première est déclenchée par le potentiel appliqué, et modifie la conductivité de la couche. La seconde, déclenchée par la lumière, permet l'inter-conversion des unités photochromes de DAE entre les deux formes ouvertes (non conjuguées) et fermées (conjuguées). Nous avons également montré que l'épaisseur de la bicouche DAE/BTB formée sur les électrodes d'or peut être facilement variée en changeant les conditions de dépôt pour chaque étape de greffage afin d'obtenir des épaisseurs bien contrôlées.

Pour la suite, de telles couches, nommées oligomères $(DAE)_{y\ nm}/(BTB)_{y\ nm}$, où les indices y et z indiquent les épaisseurs en nm des deux couches de DAE et BTB

respectivement, vont être greffées sur une électrode d'or nue et une pointe C-AFM sera employée comme électrode supérieure pour compléter la jonction moléculaire à l'état solide contenant une bicouche moléculaire (schéma IV.3). Par ailleurs, les études décrites dans le chapitre III partie 1 de ce manuscrit ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales utilisées pour la caractérisation des jonctions bicouches (avec les mêmes *top* et *bottom* électrodes) mais en utilisant des jonctions moléculaires formée par des monocouches de DAE de 3 et 9nm d'épaisseur (DAE_{3nm} et DAE_{9nm}). Nous allons donc étudier davantage les jonctions bicouches dont l'épaisseur totale est de l'ordre de 9nm afin de les comparer avec les résultats obtenus dans le chapitre III.

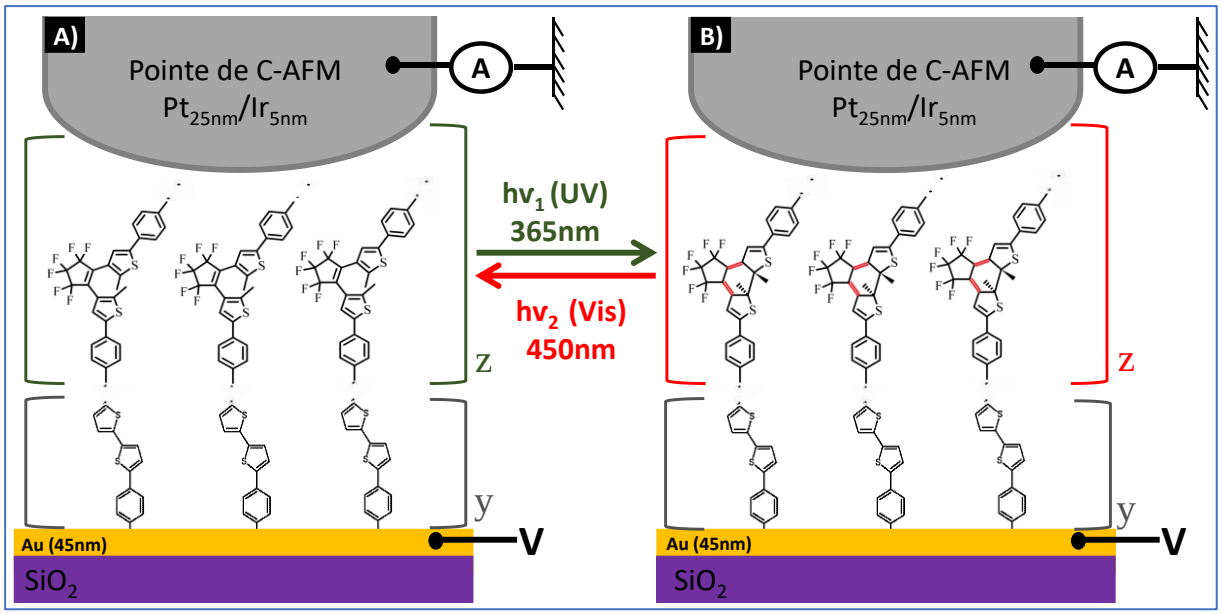


Schéma IV.3. Illustration schématique des jonctions moléculaires **A)** état ON et **B)** état OFF de SiO_2/Au_{45nm}/oligo(BTB)$_{y\ nm}$/oligo(DAE)$_{z\ nm}$/pointe de C-AFM(Pt_{25nm}/Ir_{5nm}), avec les indices y et z indiquent les épaisseurs des couches électro-greffées de BTB et de DAE respectivement, (les unités de BTB et de DAE dans la couche ne sont pas aussi organisées que celles décrites dans cette représentation idéale).

Quant au dispositif C-AFM, nous avons utilisé au début le même dispositif présenté en chapitre III avec les mêmes paramètres et conditions d'irradiation, ensuite une amélioration consistant à l'intégration d'une configuration resiscope dans le dispositif initial sera utilisée. Cette configuration va permettre une détection plus large de courant. En effet, ce système permet des mesures *I(V)* avec un courant variant sur sept ordres de grandeur.

Toutefois, ce dispositif va permettre d'étudier les propriétés de transport et la photo-activité des bicouches à base de diaryléthène dont les épaisseurs des couches sont variées. Quant à l'irradiation, nous avons utilisé les mêmes sources de lumières et dans les mêmes conditions décrites dans le chapitre III.

2. Études des propriétés de transport des bicouches à base de DAE/BTB avec des épaisseurs variées

Les données de courant en fonction de la tension *I(V)* de ces expériences sont résumées dans les sous-sections suivantes. Chaque courbe représente une moyenne de 200 traces *I(V)* dans plusieurs positions en utilisant la même force appliquée (~2.5 nN).

2.1. Jonctions moléculaires formées par des oligomères de BTB

Une caractéristique *I(V)* observée dans une jonction Au/BTB_{4nm}/pointe C-AFM (figure IV.15A) montre un comportement symétrique en comparant les polarisations de tension négative et positive. Les caractéristiques *I(V)* avec des films BTB plus épais (16nm, figure IV.15B) sont très différentes, elles sont clairement asymétriques et elles présentent un comportement de rectification avec un courant important à polarité positive de la tension de polarisation. Le rapport de rectification moyen est de 41 à 3V pour les films de BTB_{16nm}.

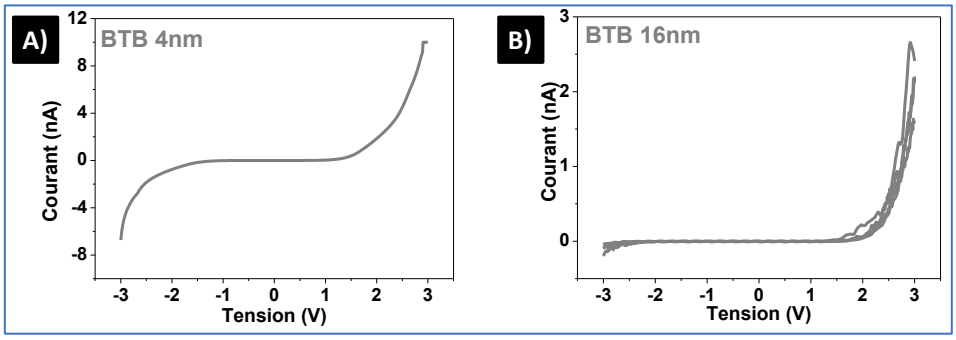


Figure IV.15. Caractéristiques de transport des jonctions moléculaires formées par des oligomères de **A)** BTB_{4nm} et **B)** BTB_{16nm} mesurées par C-AFM.

Des comportements similaires dépendant aussi de l'épaisseur de la couche ont déjà été rapportés par notre groupe dans des jonctions de grande surface réalisées avec des films de BTB (entre 2 et 27nm d'épaisseur)[82,84,86]. Des comportements symétriques ont été obtenus pour des films inférieurs à 5nm, alors que des rapports de rectification supérieurs à 1000 (à ±2.7 V) ont été obtenus pour de film de BTB_{9nm}. De manière simplifiée, ces comportements s'expliqueraient par le changement de mécanisme de transport dans les jonctions étudiées. En effet, dans le cas d'un film ultramince de 2nm[84], le transport tunnel direct entre les deux électrodes doit être le mécanisme de transport dominant. Dans le cas des films plus épais (>5nm), le tunnel direct entre les deux électrodes n'est pas physiquement possible. Dans ce cas, des états intermédiaires doivent être invoqués[157] pendant le processus de transport à travers les molécules. L'origine de la rectification dans les jonctions moléculaires de grande surface à base de BTB a été expliqué par l'utilisation des *bottom* et *top* contacts asymétriques

mais cela n'a pas exclu que la rectification est également directement affectée par les énergies orbitales de la couche moléculaire[86]. Cependant, le mécanisme a été discuté en termes de couplage électronique entre les molécules et les contacts. Aussi on peut expliquer ainsi les comportements obtenus ici dans cette étude.

Dans ce qui suit, nous allons étudier les jonctions bicouches DAE/BTB. Les mesures *I(V)* dans les sous-sections suivantes ont été effectuées quatre fois, en commençant par l'état initial où les unités DAE ont été greffées sous leur FO et stable. Cette forme est associée à l'état OFF (courbes vertes dans ce qui suit). Ensuite, les jonctions ont été irradiées par de la lumière UV (à 365nm) pendant 1 heure afin d'atteindre un état photo-stationnaire à haute teneur en FF. Cette forme est associée à l'état ON, car la conjugaison s'étend sur toute la longueur du photochrome fermé mais le nombre de photochromes ayant subi l'inter-conversion reste inconnu (courbes rouges dans ce qui suit).

2.2. Jonction moléculaires bicouches formées par $DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$

La figure IV.16 illustre les courbes *I(V)* obtenues pour les jonctions moléculaires formées par ($DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$).

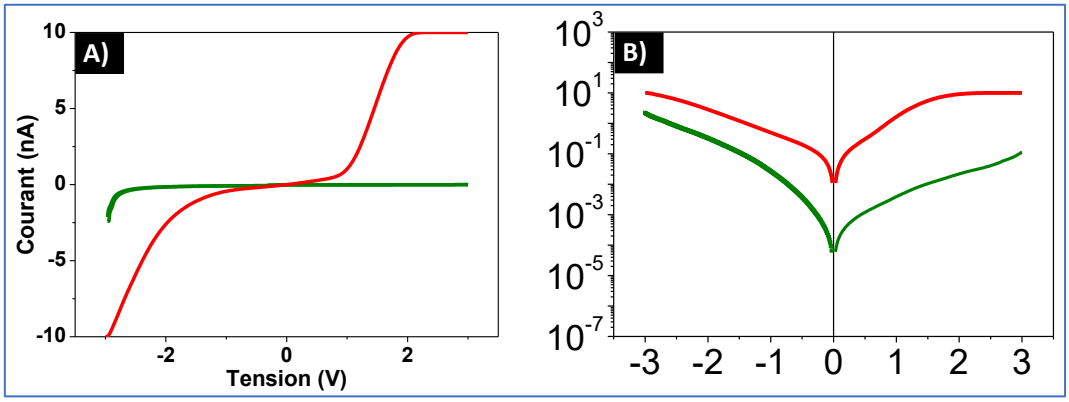


Figure IV.16. Caractéristiques de transport des jonctions bicouches $DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$ mesurées par C-AFM (courbes vertes) avant et (courbes rouges) après irradiation UV à T_{amb}. **A)** Courbes *I(V)* entre -3 et 3 V. **B)** Mêmes données au format log*I*=f(*V*).

Partant de l'état initial, les caractéristiques *I(V)* avec des films $DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$ sont asymétriques et elles présentent un comportement de rectification avec un courant important à polarité négative de la tension de polarisation contrairement à celles obtenues avec des films épais de BTB seul (courant important à polarité positive). Le rapport de rectification moyen est de 165 à 3V pour les films $DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$. Après irradiation par la lumière UV, un fort changement des propriétés de transport des jonctions moléculaires bicouches est observé et peut être attribué à un changement de l'état d'isomérisation de la couche de DAE. La jonction est hautement résistive lorsque les unités de DAE sont dans leur état photo-stationnaire initial

(FO, état OFF), alors qu'elle est beaucoup moins résistive après l'irradiation (FF, état ON). Le courant atteint une valeur qui dépasse la sensibilité du C-AFM vers 2 V. Le rapport ON/OFF pour cette jonction est de 363 à 1V.

2.3. Jonction moléculaires bicouches formées par DAE_{4nm}/BTB_{5nm}

La figure IV.17 montre la superposition des courbes *I(V)* moyennes de chaque état pour les jonctions moléculaires formées par (DAE_{4nm}/BTB_{5nm}), ainsi que la présentation log*I*=f(*V*) de deux premiers états pour une meilleure visualisation des effets photo-induits. Par ailleurs, l'épaisseur totale dans ces jonctions est d'environ 9nm et par la suite les résultats obtenus pourront être facilement comparés aux résultats obtenus à partir des monocouches de DAE de mêmes épaisseurs mesurées et étudiées dans la partie 1 du chapitre III dans des conditions similaires avec des contacts identiques.

La résistance de cette jonction varie de la même manière que celle de la jonction $DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$ discutée précédemment. En effet, le courant ne dépasse pas quelques picoampères à 1V avant irradiation, alors qu'il atteint 9 nA à 1V après irradiation par la lumière UV (FF, état ON). La figure IV.17B montre les mêmes données au format log*I*=f(*V*). Il permet une visualisation directe du rapport ON/OFF, qui atteint une valeur de 10 000 à 1V.

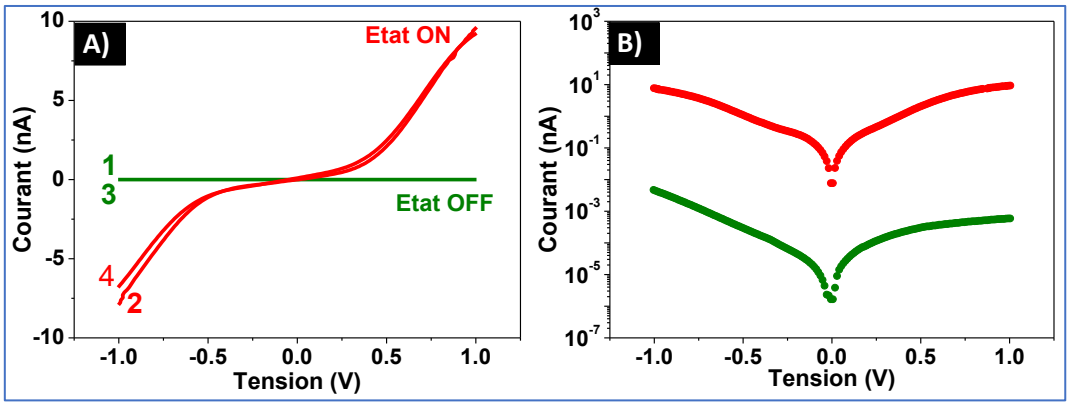


Figure IV.17. Caractéristiques de transport des jonctions bicouches DAE_{5nm}/BTB_{4nm} mesurées par C-AFM avant (courbes vertes) et après (courbes rouges) irradiation UV à T_{amb}. **A)** Courbes *I(V)* entre -1 et 1V. **B)** Mêmes données au format log*I*=f(*V*).

La figure IV.18A étend la plage de tension à +3 V et montre que la courbe *I(V)* à l'état OFF (courbe n°1) n'est plus symétrique. Comparé à celui formé par une bicouche $DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$, ce dispositif rectifie aussi le courant, et le sens de courant préféré étant obtenu aussi lorsqu'une tension négative est appliquée à la *bottom* électrode. Le passage à l'état ON montre une courbe *I(V)* saturée (courbe n°2) au-dessus de 1.2 V, indiquant que la conductance de jonction est si élevée que l'amplificateur C-AFM ne peut plus mesurer le courant. La figure IV.18A montre également que la commutation entre les états ON et OFF est

réversible (courbes n°3 et n°4) lors de l'irradiation par la lumière visible (0.5 heure à 450nm) suivie de la lumière UV.

Afin d'avoir accès au courant en appliquant des potentiels de plus de 1V et de comparer au mieux cette jonction bicouche à celles formées par des oligomères d'un seul composant, nous avons enregistré les courbes *I(V)* à l'aide d'un AFM équipé d'un module de resiscope (figure IV.18B). Ce système permet des mesures *I(V)* avec un courant variant sur sept ordres de grandeur et, par conséquent, celui compris entre -3 et +3V peut être mesuré dans les deux états. À l'état ON, ce courant atteint 90nA à -3 et +3V et la courbe *I(V)* est symétrique sans direction préférée de passage du courant, alors qu'à l'état OFF, il n'y a que quelques picoampères à +3V et -1.8nA à -3V. La rectification à l'état OFF est mieux vue sur la figure IV.18C. Le rapport de rectification atteint 200 à +3V. Le rapport ON/OFF de la jonction moléculaire reste à 10 000 à 3V alors qu'il diminue à 50 à -3V, comme indiqué sur la figure IV.18D.

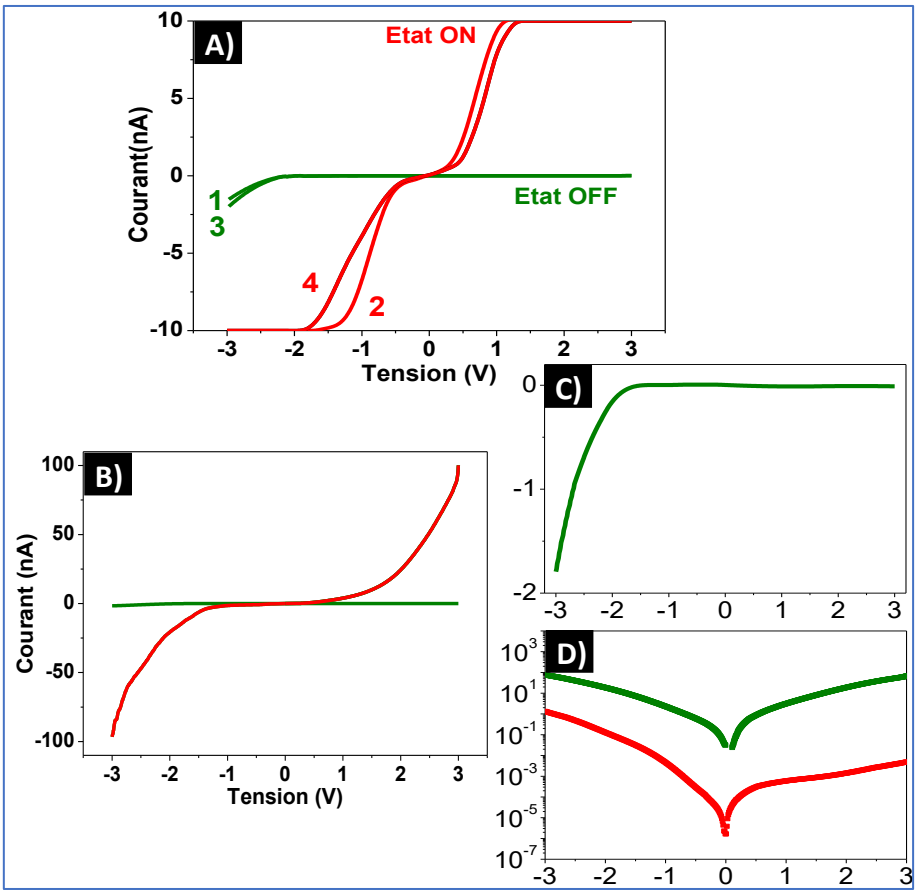


Figure IV.18. Caractéristiques de transport des jonctions bicouches DAE_{5nm}/BTB_{4nm} mesurées par C-AFM (courbes vertes) avant et (courbes rouges) après irradiation UV à T_{amb}. **A)** Courbes *I(V)* entre -3 et +3 V en utilisant la configuration C-AFM, montrant la réversibilité et la rectification à l'état OFF. **B)** courbes *I(V)* entre -3 et +3 V en utilisant une configuration de resiscope. **C)** Zoom sur la courbe d'état OFF *I(V)*. **D)** mêmes données que B au format log*I*=f(*V*).

Discussion :

La figure IV.19 regroupe et compare les différents résultats obtenus au format log*I*=f(*V*). Dans les jonctions moléculaires formées par des DAE_{3nm} (figure IV. 19A), le mécanisme de transport dominant se fait par effet tunnel direct, tandis que dans ceux qui utilisent DAE_{9nm} (figure IV. 19B) et dans les systèmes bicouches formés par DAE_{4nm}/BTB_{5nm} (figure IV. 19C), le mécanisme de *hopping* domine. Dans ce régime, une signature moléculaire forte pour la réponse électronique de la jonction est révélée et des rapports ON/OFF beaucoup plus élevés sont observés. Dans un premier temps, l'épaisseur moléculaire allongée diminue la conductivité à l'état OFF, tandis que l'ajout d'une couche de BTB augmente la conductivité à l'état ON. L'effet synergique dans les deux états ON et OFF augmente par conséquent le rapport ON/OFF dans la bicouche qui atteint des valeurs rarement observées dans la littérature.

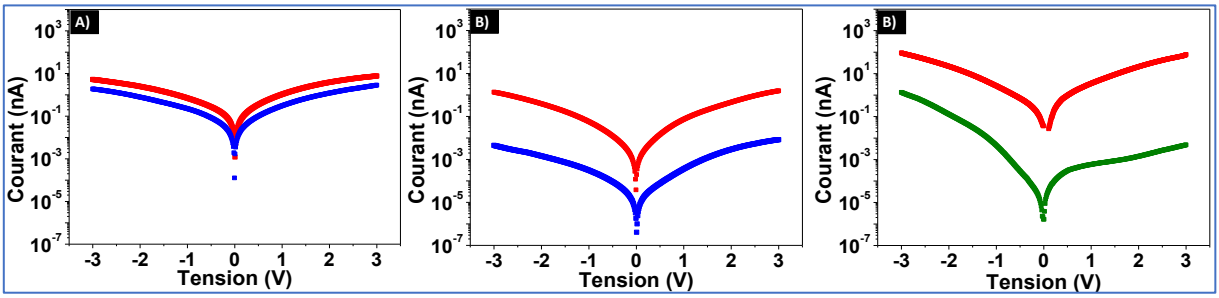


Figure IV.19. log*I*=f(*V*) des jonctions moléculaires mesurées par C-AFM et formées par **A)** DAE_{3nm}, **B)** DAE_{9nm} et **C)** DAE_{4nm}/BTB_{5nm}.

L'ajout d'une première couche de BTB entre les unités DAE et la *bottom* électrode, tout en conservant la même épaisseur de jonction globale (~9nm), provoque donc des changements considérables dans les propriétés de transport des dispositifs. De nouvelles fonctions électroniques combinant la photo-rectification et la photo-commutation sont observées. En effet, un premier résultat important est que les courbes *I(V)* de la bicouche avant irradiation sont asymétriques, avec un flux de courant préféré pour la polarisation négative et la rectification autour de 200 à +3V qui disparaît lors du passage à l'état ON.

L'origine de ce comportement de rectification est toujours à l'étude. Toutefois, deux possibilités peuvent être discutées. Dans la première, l'asymétrie dans les courbes *I(V)* pourrait provenir de différentes structures électroniques des deux interfaces qui mettraient en évidence leur différente nature. En effet, à l'interface avec la *bottom* électrode la molécule est fixée à l'électrode d'or par une liaison covalente C-Au[56] alors qu'à la deuxième interface, la molécule est en contact d'une manière non covalente avec la pointe de CAFM qui présente la *top* électrode et qui est constituée d'une couche de Ir/Pt. Ces deux métaux ont des fonctions

de travail différentes. Par ailleurs, les mêmes types d'interface ont été également utilisés pour les études des autres jonctions, études pour lesquelles nous avons obtenu des comportements de rectification pour le BTB seul, ceci a été expliqué et est généralement relevé pour le BTB[82,84,86], alors que la jonction à base de DAE n'a pas montré de rectification, ceci est également connu pour le DAE entre deux électrodes métalliques et formant deux interfaces différentes[99,158]. Cela nous mène à la seconde explication qui concerne la propriété de la couche organique elle-même. En effet, l'ajout de la couche de BTB a formé une nouvelle couche dissymétrique de DAEBTB et a rajouté par conséquent une deuxième asymétrie dans le système étudié. De plus, la forme des molécules de DAE peut minimiser ou maximiser cette dissymétrie moléculaire. Dans ce nouveau système et quand les DAE sont dans la FO, cela va briser la conjugaison et maximiser la dissymétrie, tandis quand les DAE sont dans la FF, la conjugaison se maintient le long de la chaine moléculaire et cela peut minimiser la dissymétrie. Ceci aura une influence directe sur le transport de charge le long de la jonction. Dans ce contexte Quyen et al.[159], ont récemment montré que des jonctions large surface à base d'une molécule π conjuguée (nommée VIO-C1) prise en sandwich entre une électrode d'Au et une deuxième de Ti/Au ne présentent pas de rectification, mais lorsqu'une couche isolante intermédiaire (AlO_x ou une chaine alkyle de C_6H_{13}) est insérée entre la molécule VIO-C1 et la *top* électrode, les courbes *I(V)* deviennent asymétriques avec un rapport de rectification de 200 à -2.5 V. Cela a été attribué à un fort couplage aux deux interfaces dans le premier cas et qui s'affaiblit d'un côté après l'insertion de la couche isolante.

Un changement de la morphologie du film pendant le processus de croissance, surtout lors du greffage de la deuxième couche pourrait également jouer un rôle[147,160,161].

Par ailleurs, nous avons également obtenu des rapports ON/OFF géants supérieurs à 10 000 entre -1 et +1V et à +3V. Ces résultats ont été facilement reproductibles pour les jonctions formées par DAE_{4nm}/BTB_{5nm}.

Comme nous l'avons signalé, l'amélioration du ratio ON/OFF obtenue est due au fait que l'état ON des dispositifs bicouches est beaucoup plus conducteur que celui des dispositifs monocouche DAE_{9nm} alors que les conductances des états OFF sont similaires (en polarisation positive). Cette conductance extrêmement élevée de l'état ON des jonctions moléculaires DAE/BTB peut venir de plusieurs explications.

Une première interprétation très probable est que l'espaceur moléculaire BTB entre la *bottom* électrode et l'unité photochrome a réduit les effets de *quenching* largement rapportés de la *bottom* électrode sur l'inter-conversion des commutateurs photochromes en général et

des DAE en particulier[91,92,95,122,151–153]. En effet, les rapports ON/OFF de la commutation varient considérablement en fonction de l'unité d'ancrage[92]. Comparer au système proposé par Guo et al. où ils ont montré que l'intégration de trois groupes CH_2 (chaine alkyle) réduit efficacement (mais pas complètement) l'interaction électronique entre la molécule et les électrodes qui pourraient *quencher* l'état photo-excité[151], la couche organique π conjuguée d'une épaisseur de 4nm utilisée dans notre système peut être une meilleure solution afin de découpler complétement le photochrome de la *bottom* électrode ce qui va maximiser par conséquent le rendement de l'inter-conversion du DAE.

Une autre interprétation possible et qui n'est pas moins importante que la précédente, vient du choix de la molécule de BTB et de la synergie qui peut exister entre le BTB et le DAE. En effet, d'une part le BTB possède des propriétés électro-commutables (dopable p) qui peuvent réduire la distance de transport effective dans la jonction[82]. D'autre part, le niveau HOMO du BTB est en résonnance avec celui de la forme fermée de DAE ce que peut assurer un transfert plus rapide entre les deux couches. Ces deux aspects contribuent très certainement de manière majeure à l'amélioration du rapport ON/OFF mis en évidence dans ce travail.

Par ailleurs, la formation d'une nouvelle molécule BTBDAE dans nos jonctions est probable (au vu des résultats présentés dans ce chapitre) mais le prouver nécessite des calculs théoriques de son gap optique ou bien une synthèse de cette molécule afin de mesurer ses niveaux d'énergie pour supporter les résultats expérimentaux et évaluer l'étendue des hypothèses proposées. Cela n'a pas été fait dans le cadre de cette thèse.

Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons fabriqué et étudié des jonctions moléculaires en utilisant un système bicouche incorporant des oligomères de bisthiénylbenzène et de diaryléthène. Les couches ont été greffées l'une sur l'autre par électroréduction des sels de diazonium correspondant sur des électrodes de carbone et d'or. L'influence de l'épaisseur de la première couche de BTB sur le greffage de DAE a été étudiée et nous avons montré que le film de BTB doit être suffisamment fin pour permettre la réduction d'une certaine quantité de diazonium générée à partir de (1_{FO}) pour qu'un système bicouche puisse être généré.

Par ailleurs, une double commutation des électrodes modifiées a été mise en évidence par la voltamètrie cyclique. La première est provoquée par le potentiel appliqué et elle modifie la conductance de la couche. La seconde commutation est photo-induite, réversible et

permet l'inter-conversion des unités photochromes DAE entre deux états photo-stationnaires différents (la FO et la FF).

Pour tenter d'en savoir plus sur cette surface, nous avons réalisé des caractérisations supplémentaires en particulier des mesures d'XPS et d'AFM. Les deux techniques ont mis en évidence la présence de deux couches sur la surface. De plus, nous avons généré des épaisseurs contrôlées grâce à la dépendance de l'épaisseur de la couche moléculaire sur le nombre de cycles de voltamogramme avec des limites de potentiel fixes et ceci a été démontré également grâce aux mesures AFM.

Ensuite, les courbes *I(V)* ont été mesurées pour des couches de BTB d'épaisseurs différentes, des bicouches $BTB_{4nm}/DAE_{2.5nm}$ et BTB_{5nm}/DAE_{4nm} formées entre une électrode en or et une pointe de C-AFM. Ces mesures ont été également comparées à celles obtenues par des jonctions moléculaires étudiées en chapitre III (DAE_{3nm} et DAE_{9nm}).

Globalement les courbes de différentes couches obtenues dévoilent des changements radicaux dans leurs propriétés de transport. Les jonctions utilisant un film BTB montrent des comportements de rectification (des courants plus importants à polarisation positive), alors que les jonctions formées par des DAE_{FO}/BTB montrent les mêmes comportements mais à polarisation opposée. Tandis que les jonctions incorporant un film DAE donnent des courbes symétriques. Ces résultats démontrent clairement que les jonctions bicouches ont des propriétés différentes des jonctions moléculaires à un seul composant et, malgré des RR qui ne sont pas très grands (<1000), la rectification est clairement due à la structure moléculaire de la couche utilisée dans les jonctions.

Nous avons ensuite montré que les deux bicouches étudiées peuvent être photo-commutées de manière réversible. De plus, des rapports ON/OFF de 360 sont observés pour la première bicouche ($DAE_{2.5nm}/BTB_{4nm}$) alors que des rapports ON/OFF supérieurs à 10 000 peuvent être obtenus de manière reproductible pour la deuxième bicouche étudiée (DAE_{4nm}/BTB_{5nm}). Ceci a été interprété par une diminution de conductance de l'état OFF en fonction de l'épaisseur totale de la jonction alors que les conductances des états ON de ces deux jonctions sont proches (figure IV.16B *vs.* IV.18D).

Cependant, les rapports ON/OFF ont été davantage améliorés dans les jonctions bicouches BTB/DAE par rapport à ceux obtenus pour des systèmes monocouches de DAE de même épaisseur. Ce résultat montre une influence directe de la première couche de BTB : En tant qu'espaceur moléculaire π conjuguée, cette couche découple le photochrome de la *bottom* électrode d'un part ce qui élimine les effets de *quenching*. D'autre part, le niveau HOMO du

BTB est en résonnance avec celui de la forme fermée de DAE ce qui peut assurer un transfert plus rapide. Ce résultat peut suggérer également, que dans le système monocouche, seulement une commutation partielle a été obtenue à cause des effets de *quenching* de la *bottom* électrode.

Pour résumer, dans la structure bicouche, l'épaisseur moléculaire allongée diminue la conductance à l'état OFF. Tandis que la résonance avec le BTB augmente la conductance à l'état ON. L'addition des deux effets obtenus dans les deux états ON et OFF augmente le rapport ON/OFF. Cette structure bicouche fournit une façon originale pour fabriquer des systèmes de commutation et atteindre des rapports ON/OFF élevés et rarement observé dans des dispositifs à base de photochromes. Les jonctions bicouches peuvent former la base d'une nouvelle classe de commutateurs moléculaires à haute performance.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Cette thèse a comporté deux grandes parties. La première (chapitre II) a concerné l'étude de l'organisation et la réponse à une excitation lumineuse de deux dérivés photochromes par STM à l'interface liquide/solide, et la deuxième (chapitres III et IV), a comporté la fabrication et l'étude des propriétés de transports dans des jonctions moléculaires incorporant des unités photochromes.

Dans le chapitre II, nous avons travaillé avec le modèle bpy-EC-bpy pour l'étude de deux dérivés photochromes (EC=AZO et EC=DAE). Ces deux systèmes s'auto-organisent sur la surface grâce aux liaisons hydrogènes entre les unités bipyridines adjacentes.

Utilisant le dérivé AZO et après protonation du milieu, les interactions entre les unités bipyridines ont été transformées de « liaisons hydrogène faibles » à des « liaisons hydrogène fortes ». Cette transformation génère un changement d'organisation sur la surface d'une conformation relative cis en milieu neutre à une conformation trans en milieu acide. Cependant, les unités AZO ne sont pas affectées et restent dans la configuration TRANS plane. Après irradiation par la lumière UV, les molécules font état d'une géométrie tridimensionnelle se dirigeant pour une moitié de l'unité azobenzène perpendiculairement à la surface et donc vers le haut, de sorte que l'une des deux unités bipyridine dépasse le plan moyen de la surface. Ceci a été attribué à l'isomérisation TRANS-CIS des azobenzène. De plus, une commutation AZO_{TRANS}-AZO_{CIS} à l'échelle d'une seule molécule à l'interface l/s et à température ambiante a été observée sur les images STM. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur des molécules analogues contenant des groupes les AZO mais effectués dans les conditions d'UHV et parfois à faible température.

Ensuite, nous avons étudié le dérivé DAE, seulement dans le milieu acide. Ce système montre des assemblages bien organisés et stables, suivant des lignes parallèles quand les DAE sont dans la forme fermée (FF). Quand les molécules déposées sur surface sont constituées des deux formes, une sélection de la FF par la surface est mise en évidence. Quand, les molécules déposées sont à 100% en forme ouverte (FO), les molécules continuent à s'auto-organiser suivant des lignes parallèles mais une partie de la molécule passe en dehors du plan. Cela est dû à la photo-commutation du groupement DAE_{FF} en DAE_{FO}. Toutefois, l'auto-assemblage des DAE_{FO} n'est pas très stable sur la surface et la surface se transforment rapidement pour ne contenir que des molécules de DAE_{FF}.

La photo-commutation des AZO a été locale sur quelques molécules de la surface ou bien sur les bords des domaines, alors que photo-commutation des DAE a été observée sur des zones plus larges : des domaines complétement constitués de molécules de DAE sous forme ouverte, coexistant avec des domaines entièrement constitués de DAE en formes fermés ont été observés. De plus, nous pensons que pour le modèle bpy-EC-bpy et dans les conditions utilisées, la commutation des AZO se produit sur la surface alors que celle des DAE se produit suite à un échange des molécules entre la surface et la solution surnageante.

Dans le chapitre III, nous avons formé des jonctions à base d'un seul composant photochrome. Deux dérivés de diaryléthène ont été greffés par deux méthodes différentes sur surfaces. Les épaisseurs des couches ont été contrôlées lors du greffage et nous avons, dans un premier temps caractérisé les surfaces modifiées à l'aide de différentes techniques telles que : l'électrochimie en utilisant une sonde redox, le XPS et l'AFM. Puis, dans un second temps nous avons utilisé une pointe C-AFM afin d'obtenir des nanocontacts électriques sur la surface.

Dans la partie 1, nous avons greffé le premier dérivé de DAE par la réduction de sel de diazonium sur des électrodes GC et en or. La commutation entre deux états photostationnaires différents utilisant la lumière a été mise en évidence pour les électrodes modifiées et les jonctions moléculaires formées. Les jonctions moléculaires formées par DAE_{3nm} et DAE_{9nm}, *i.e* en dessous et au-dessus de la limite de mécanisme de transport par tunnel direct, sont très différents et présentent des rapports ON/OFF de 2-3 et 200-400, respectivement. Nous avons attribué ce résultat à la faible signature moléculaire que l'on observe quand on étudie des jonctions d'épaisseur inférieure à 5nm, couplée de manière forte aux électrodes, dans lesquelles le transport se fait par effet tunnel direct entre les deux électrodes. Par contraste, le comportement électronique des jonctions moléculaires étudiées dans le régime *hopping* dépend fortement de la structure de la couche moléculaire contrôlée par la lumière.

Dans la partie 2, des polymères de coordination ont été déposés sur des surfaces d'ITO par la méthode LbL en utilisant un ligand ditopique et nous avons formées des couches dont l'épaisseur varie entre 8 et 22nm. Des rapports ON/OFF de la conductance de l'ordre de 16, 120, et 140 pour 2, 4, et 6 unités de DAE, respectivement ont été obtenus. Ces rapports sont relativement importants et comparables à ceux rapportés dans la littérature et aussi à ceux obtenus dans la partie 1 de ce chapitre. Ces résultats peuvent confirmer, que des rapports ON/OFF > 100 peuvent être obtenus de manière reproductible pour des films dont l'épaisseur est suffisante pour que le transport dominant dans la jonction se fasse par *hopping*. Nous

avons constaté également que le transport électronique dans le film subit une atténuation faible avec la distance entre les deux électrodes pour les deux états OFF et ON. Nous avons obtenu deux valeurs du facteur d'atténuation effectif $\beta_{OFF}= 0.3nm^{-1}$ *et* $\beta_{ON=} 0.14nm^{-1}$. D'une part, les valeurs très faibles de β confirment que le transport est dominé par un mécanisme de *hopping*. D'autre part, la différence entre les deux valeurs montre que l'atténuation des propriétés de transport le long des jonctions a été changée, et le transport est moins atténué *i.e* plus efficace quand les films ont été irradiés par la lumière UV.

Dans le chapitre IV, nous avons fabriqué et étudié des jonctions moléculaires en utilisant un système bicouche DAE/BTB. Les couches ont été greffées l'une sur l'autre par électroréduction des sels de diazonium correspondants sur des électrodes de carbone et d'or. Une double commutation des électrodes modifiées a été mise en évidence par la voltamètrie cyclique. La première est provoquée par le potentiel appliqué et elle modifie la conductance de la couche. La seconde commutation est photo-induite, réversible et permet l'inter-conversion des unités photochromes DAE entre deux états photo-stationnaires différents (la FO et la FF).

Nous avons ensuite montré que des rapports ON/OFF supérieurs à 10 000 peuvent être obtenus de manière reproductible pour la bicouche DAE_{4nm}/BTB_{5nm}. Les rapports ON/OFF ont été davantage améliorés dans les jonctions bicouches par rapport à ceux obtenus pour des systèmes monocouches de DAE de même épaisseur (9nm). Ce résultat montre une influence directe de la première couche de BTB : En tant qu'espaceur moléculaire Π conjuguée, cette couche découple le photochrome de la *bottom* électrode d'un part ce qui élimine les effets de *quenching*. D'autre part, le niveau HOMO du BTB est en résonnance avec celui de la forme fermée de DAE ce que peut assurer un transfert plus efficace. Ce résultat peut suggérer également, que dans le système monocouche, seulement une commutation partielle a été obtenue à cause des effets de *quenching* de la *bottom* électrode.

Perspectives

Les résultats obtenus pendant cette thèse ouvrent la porte à plusieurs possibilités qui peuvent être envisagées.

Commençant par les résultats obtenus en chapitre II, où nous avons travaillé sur le système bpy-EC-bpy (EC=AZO ou DAE) commutable par pH et par la lumière. Dans ce système et en plus de leur rôle important à promouvoir l'organisation supramoléculaire sur la surface avant et après l'utilisation des stimuli, l'emploi des bipyridines comme unités terminales ouvre la perspective sur une autre approche qui est la *chimie de coordination*

supramoléculaire[43,162]. Les bipyridines peuvent réagissent sur surface avec des métaux de transitions pour former de nouvelles nanostructures macromoléculaires[162].

Les résultats obtenus en chapitres III et IV montrent clairement la «signature moléculaire» dans les jonctions moléculaires de 5 à 25 nm d'épaisseur. Les systèmes utilisés (oligomères et bicouche) pour améliorer les rapports du courant ON/OFF dans les commutateurs moléculaires et aller jusqu'à des *ratios* à l'ordre de 10^4 obtenus de manière reproductible est un résultat important à exploiter pour la suite de ce travail. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées comme il sera indiqué ci-dessous :

Dispositifs moléculaires photo-commutables compatible avec la technologie CMOS :

L'utilisation de la pointe de C-AFM comme *top* électrode permet particulièrement une étude fondamentale dans les jonctions moléculaires formées. Bien que la *bottom* électrode ait été déposé en utilisant un procédé de lithographie, le dépôt d'une *top* électrode par la même méthode n'a pas été fait dans cette thèse.

Par ailleurs, la méthode de dépôt des couches moléculaires utilisé dans les chapitres III et IV basée sur la réduction des sels de diazonium permet d'obtenir des couches compactes avec des épaisseurs contrôlées. De plus, cette méthode est une technologie clé qui permet l'évaporation directe de divers métaux sur la couche greffée pour fabriquer une *top* électrode par des processus entièrement compatibles avec les technologies CMOS.

Ce procédé (dépôt de la *bottom* et la *top* électrode par lithographie, greffage via le sel de diazonium) et qui est largement utilisé dans notre équipe permet la fabrication de 16 jonctions moléculaires sur le même échantillon dans une configuration *crossbar* (schéma P1).

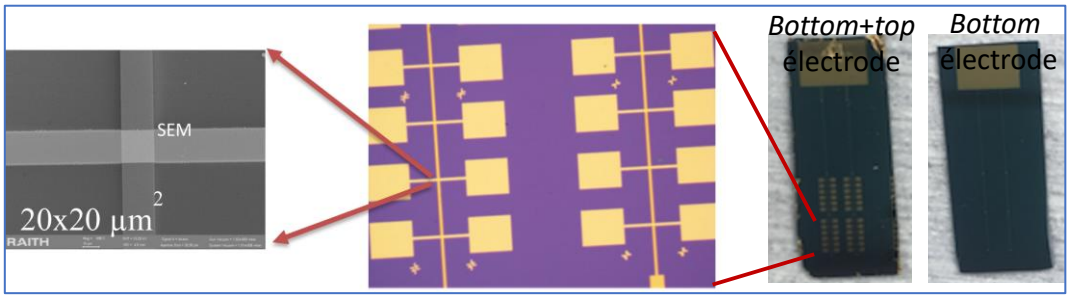


Schéma P1. Image des électrodes à bande obtenues par lithographie.

Ce procède totalement compatible CMOS, montre un rendement en composants fonctionnels de l'ordre de 95%. Il serait donc intéressant d'utiliser ce procédé avec les systèmes oligomères et bicouche incorporant des unités photochromes étudiés dans cette thèse : dans un premier temps, de reproduire les ratios ON/OFF obtenus et ensuite d'étudier

les vitesses de commutation avec une irradiation *in situ* ce qui va être plus simple dans ce cas que dans cas du C-AFM.

Jonctions moléculaires incorporant d'autres systèmes moléculaires

Couches ioniques : D'autres systèmes originaux peuvent être utilisés comme bloc de construction dans les jonctions moléculaires. Par exemple, l'intégration des ions à l'intérieur des jonctions moléculaires peut rajouter d'autres fonctionnalités. Il a été démontré que l'introduction d'ions Li^+ dans les jonctions moléculaires produit des jonctions multifonctionnelles avec rectification et effet mémoire[149]. Nous avons tenté d'aller dans cette direction en utilisant la molécule ionique 1-(4-aminophényl) méthylviologène (VIO-C1) (figure P1A). Des résultats préliminaires ont été obtenus et montrent que la couche de VIO-C1 induit des effets hystérétiques sur les courbes *I(V)* qui correspondent à des effets de mémoires (figure P1B) et à des propriétés de commutation (figure P1C, elle peut posséder deux états résistifs : état de basse résistance ou état ouvert (ON) et état de haute résistance ou état fermé (OFF), avec un ratio ON/OFF de 15). Toutefois, une étude plus approfondie de ces propriétés est nécessaire afin de mieux comprendre ces résultats. Plus de détails sur ce système sont donnés dans les annexes (partie D).

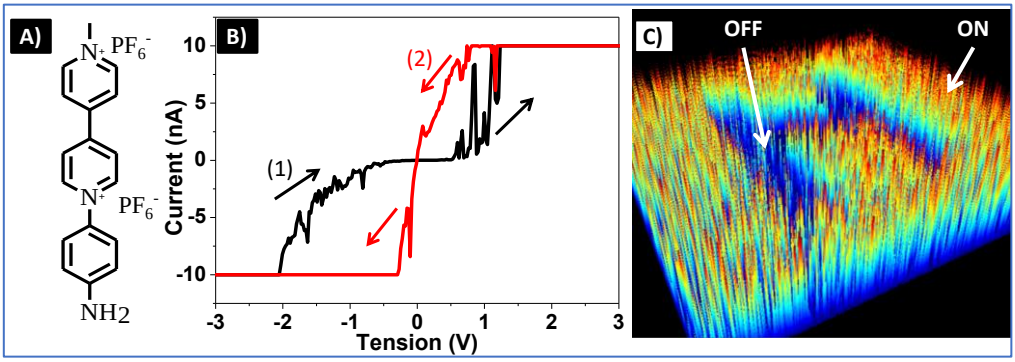


Figure P1 : A) Structure chimique de 1-(4-aminophényl) méthylviologène (VIO-C1). **B)** Courbes *I(V)* obtenues pour une jonction moléculaire à base de VIO mesurées par C-AFM à T_{amb}. **C)** Représentation tridimensionnelle de cartographies du courant réalisée par C-AFM en appliquant un potentiel de 2V sur une surface de l'échantillon de VIO préalablement scannée en appliquant un potentiel de 4V sur la zone formant la lettre « I ».

Bicouches photo-actives : D'autres systèmes photo-actifs (autres que les photochromes) peuvent être utilisés comme bloc de construction dans les jonctions moléculaires. Le succès de la réduction du diazonium successive pour la fabrication de jonctions moléculaires bicouche comme nous l'avons vu en chapitre IV est une très bonne stratégie pour aller vers des jonctions moléculaires multifonctionnelles. Un exemple d'une bicouche est présenté sur le schéma P2, où la première est dopables p (BTB) et la deuxième dopables n (VIO-C1). Utilisant ce type de système, nombreuses questions peuvent être posées, notamment : Peut-on fabriquer plusieurs configurations de jonctions moléculaires à

partir de deux molécules différentes ? La position relative des deux molécules a-t-elle un impact sur le transport électronique ? Une fois ces jonctions photo-actives irradiées, des effets de photo-courant attendus peuvent être observés et de nombreuses questions restent encore posées, notamment : Quel sera la valeur du photo-courant avec l'épaisseur et la nature des couches ? Comment augmenter le photo-courant ? En fin, l'avantage de contrôle des épaisseurs des couches que la réduction de sel de diazonium peut-être exploité ici : nous pensons qu'une telle gamme d'épaisseur (entre 5-20nm) pourrait être suffisamment faible pour que tous les excitons formés se dissocient et que les charges générées soient toutes collectées par les électrodes permettant ainsi d'obtenir des photo-courants très élevés (supérieurs à quelques mA/cm^2).

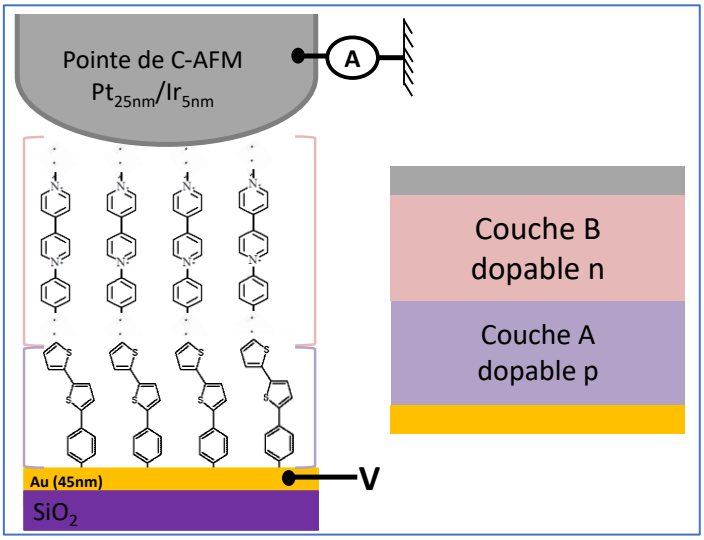


Schéma P2 : Schémas illustrant la géométrie des jonctions moléculaires bicouches utilisant les deux molécules BTB et VIO.

L'exploitation du dispositif CAFM au laboratoire ITODYS :

En plus de sa possible utilisation pour étudier les exemples cités précédemment, le dispositif CAFM, et qui a été mis en œuvre lors de travaux de cette thèse, représente une nouvelle plateforme pour le laboratoire. Cependant, plusieurs limites sont présentes et qui peuvent être améliorées. Un tel système devrait inclure une source d'excitation lumineuse *in situ* et devrait permettre d'effectuer des irradiations rapides et alternées. Ceci pourrait permettre d'étudier les vitesses de commutation dans les jonctions moléculaires photo-actives par exemple, ce qui n'a pas été fait dans cette thèse. Par ailleurs, un mode de « spectroscopie avancé » est encore manquant dans le dispositif actuel et reste à développer. En effet, dans le dispositif actuel le potentiel initial des balayages ne peut pas être zéro Volt ce qui limite certaines mesures, et rend difficile l'étudie des jonctions moléculaires à effets mémoire. Ces développements instrumentaux s'inscrivent également dans les perspectives de ce travail.

Références bibliographiques

[1] L. Wang, Q. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1044.

[2] S. Kobatake, M. Irie, *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C* **2003**, *99*, 277.

[3] E. Hadjoudis, *Mol. Eng.* **1995**, *5*, 301.

[4] M. Kawano, T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 8106.

[5] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415.

[6] N. Tamai, H. Miyasaka, **2000**, 1875.

[7] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.

[8] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.

[9] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.

[10] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science (80-.).* **2011**, *331*, 445.

[11] D. Frath, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, D. Frath, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, **2018**.

[12] X. Huang, T. Li, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 821.

[13] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803.

[14] J. P. Dela Cruz Calupitan, O. Galangau, T. Nakashima, T. Kawai, G. Rapenne, *Chempluschem* **2019**, *84*, 564.

[15] Q. T. Fu, X. Yan, T. Li, X. Y. Zhang, Y. He, W. Da Zhang, Y. Liu, Y. Li, Z. G. Gu, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 15797.

[16] S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136.

[17] D. Kitagawa, K. Sasaki, S. Kobatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 141.

[18] J. M. Lehn, *J. Incl. Phenom.* **1988**, *6*, 351.

[19] D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friščić, L. R. MacGillivray, *Supramol. Chem.* **2012**, DOI 10.1002/9780470661345.smc003.

[20] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375.

[21] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science (80-.).* **1991**, *253*, 424.

[22] C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 649.

[23] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K. H. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14446.

[24] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 1.

[25] M. Alemani, S. Selvanathan, F. Ample, M. V. Peters, K. H. Rieder, F. Moresco, C. Joachim, S. Hecht, L. Grill, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10509.

[26] Q. Sun, C. Zhang, L. Wang, Z. Li, A. Hu, Q. Tan, W. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1728.

[27] M. Ai, S. Groeper, W. Zhuang, X. Dou, X. Feng, K. Müllen, J. P. Rabe, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2008**, *93*, 277.

[28] J. Zeitouny, C. Aurisicchio, D. Bonifazi, R. De Zorzi, S. Geremia, M. Bonini, C. A. Palma, P. Samorì, A. Listorti, A. Belbakra, N. Armaroli, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4715.

[29] K. Tahara, K. Inukai, J. Adisoejoso, H. Yamaga, T. Balandina, M. O. Blunt, S. De Feyter, Y. Tobe, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 8373.

[30] Y. T. Shen, L. Guan, X. Y. Zhu, Q. D. Zeng, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6174.

[31] G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hanisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samori, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 9937.

[32] C. L. Feng, Y. Zhang, J. Jin, Y. Song, L. Xie, G. Qu, L. Jiang, D. Zhu, *Surf. Sci.* **2002**, *513*,

111.

[33] I. C.-Y. Hou, V. Diez-Cabanes, A. Galanti, M. Valášek, M. Mayor, J. Cornil, A. Narita, P. Samorì, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2019**, DOI 10.1021/acs.chemmater.9b01535.

[34] X. M. Zhang, S. D. Xu, M. Li, Y. T. Shen, Z. Q. Wei, S. Wang, Q. D. Zeng, C. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8950.

[35] A. Galanti, V. Diez-Cabanes, J. Santoro, M. Valášek, A. Minoia, M. Mayor, J. Cornil, P. Samorì, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, DOI 10.1021/jacs.8b06324.

[36] M. El Garah, E. Borré, A. Ciesielski, A. Dianat, R. Gutierrez, G. Cuniberti, S. Bellemin-Laponnaz, M. Mauro, P. Samorì, *Small* **2017**, *13*, 1.

[37] X. Zhang, S. Wang, Y. Shen, Y. Guo, Q. Zeng, C. Wang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5039.

[38] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139.

[39] Y. Kervella, E. Shilova, S. Latil, B. Jousselme, F. Silly, *Langmuir* **2015**, *31*, 13420.

[40] M. Mura, F. Silly, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27125.

[41] S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V Barth, K. Kern, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 229.

[42] S. Vijayaraghavan, D. Ecija, W. Auwärter, S. Joshi, K. Seufert, M. Drach, D. Nieckarz, P. Szabelski, C. Aurisicchio, D. Bonifazi, J. V.Barth, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14143.

[43] X. Sun, X. Yao, F. Lafolet, G. Lemercier, J.-C. Lacroix, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4164.

[44] V. Stockhausen, G. Trippé-Allard, N. Van Quynh, J. Ghilane, J. C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 19218.

[45] R. Arai, S. Uemura, M. Irie, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9371.

[46] T. Sakano, Y. Imaizumi, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1537.

[47] S. Bonacchi, M. El Garah, A. Ciesielski, M. Herder, S. Conti, M. Cecchini, S. Hecht, P. Samorì, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 4865.

[48] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*, **2005**.

[49] N. Tuccitto, V. Ferri, M. Cavazzini, S. Quici, G. Zhavnerko, A. Licciardello, M. A. Rampi, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 41.

[50] H. C. Seong, B. Kim, C. D. Frisbie, *Science (80-.).* **2008**, 1482.

[51] D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5974.

[52] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 5918.

[53] N. Tuccitto, I. Delfanti, V. Torrisi, F. Scandola, C. Chiorboli, V. Stepanenko, F. Würthner, A. Licciardello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4033.

[54] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883.

[55] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201.

[56] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429.

[57] D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.

[58] S. Bouden, J. Pinson, C. Vautrin-Ul, *Electrochem. commun.* **2017**, *81*, 120.

[59] A. Bousquet, M. Ceccato, M. Hinge, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2012**, *28*, 1267.

[60] M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1551.

[61] S. Baranton, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6961.

[62] A. O. Solak, L. R. Eichorst, W. J. Clark, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 296.

[63] L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, G. Xu, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 1823.

[64] R. A. Graff, T. M. Swanson, M. S. Strano, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1824.

[65] B. Jousselme, G. Bidan, M. Billon, C. Goyer, Y. Kervella, S. Guillerez, E. Abou Hamad, C. Goze-Bac, J.-Y. Mevellec, S. Lefrant, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 277.

[66] L. Cao, G. Fang, Y. Wang, *Langmuir* **2017**, DOI 10.1021/acs.langmuir.6b04317.

[67] C. Fave, Y. Leroux, G. Trippé, H. Randriamahazaka, V. Noel, J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1890.

[68] R. McCreery, J. Dieringer, A. O. Solak, B. Snyder, A. M. Nowak, W. R. McGovern, S. DuVall, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10748.

[69] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318.

[70] R. M. Metzger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4364.

[71] R. L. McCreery, H. Yan, A. J. Bergren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1065.

[72] A. Vilan, D. Aswal, D. Cahen, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248.

[73] D. Vuillaume, *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology*, New York, **2010**.

[74] N. Clément, G. Patriarche, K. Smaali, F. Vaurette, K. Nishiguchi, D. Troadec, A. Fujiwara, D. Vuillaume, *Small* **2011**, *7*, 2607.

[75] K. Smaali, N. Clément, G. Patriarche, D. Vuillaume, *ACS Nano* **2012**, *6*, 4639.

[76] S. Rigaut, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 15859.

[77] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science (80-.).* **2003**, *300*, 1384.

[78] G. Wang, T. W. Kim, T. Lee, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18117.

[79] L. Luo, S. H. Choi, C. D. Frisbie, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 631.

[80] L. Zhang, N. S. Colella, B. P. Cherniawski, S. C. B. Mannsfeld, A. L. Briseno, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5327.

[81] H. Yan, A. J. Bergren, R. McCreery, M. L. Della Rocca, P. Martin, P. Lafarge, J. C. Lacroix, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 5326.

[82] P. Martin, M. L. Della Rocca, A. Anthore, P. Lafarge, J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 154.

[83] J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, F. Maquère, F. Maurel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7264.

[84] T. Fluteau, C. Bessis, C. Barraud, M. L. Della Rocca, P. Martin, J. C. Lacroix, P. Lafarge, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, DOI 10.1063/1.4896106.

[85] S. Y. Sayed, J. A. Fereiro, H. Yan, R. L. McCreery, A. J. Bergren, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 11498.

[86] Q. Van Nguyen, P. Martin, D. Frath, M. L. Della Rocca, F. Lafolet, C. Barraud, P. Lafarge, V. Mukundan, D. James, R. L. McCreery, J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11913.

[87] Q. Van Nguyen, P. Martin, D. Frath, M. L. Della Rocca, F. Lafolet, S. Bellinck, P. Lafarge, J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10131.

[88] A. Bayat, J. C. Lacroix, R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12287.

[89] R. Bonnet, S. Lenfant, S. Mazérat, T. Mallah, D. Vuillaume, *Nanoscale* **2020**, *12*, 20374.

[90] A. Morteza Najarian, R. L. McCreery, *ACS Nano* **2017**, *11*, 3542.

[91] D. Dulić, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 1.

[92] C. Jia, J. Wang, C. Yao, Y. Cao, Y. Zhong, Z. Liu, Z. Liu, X. Guo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 8666.

[93] Y. Cao, S. Dong, S. Liu, L. He, L. Gan, X. Yu, M. L. Steigerwald, X. Wu, Z. Liu, X. Guo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 12228.

[94] M. Irie, *Diarylethenes for Memories and Switches*, **2000**.

[95] A. C. Whalley, M. L. Steigerwald, X. Guo, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590.

[96] C. Jia, A. Migliore, N. Xin, S. Huang, J. Wang, Q. Yang, S. Wang, H. Chen, D. Wang, B. Feng, Z. Liu, G. Zhang, D. H. Qu, H. Tian, M. A. Ratner, H. Q. Xu, A. Nitzan, X. Guo,

Science (80-.). **2016**, *352*, 1443.

[97] J. M. Mativetsky, G. Pace, M. Elbing, M. A. Rampi, M. Mayor, P. Samorì, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192.

[98] K. Smaali, S. Lenfant, S. Karpe, M. Ocafrain, P. Blanchard, D. Deresmes, S. Godey, A. Rochefort, J. Roncali, D. Vuillaume, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2411.

[99] D. Taherinia, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 6442.

[100] F. Meng, Y. M. Hervault, Q. Shao, B. Hu, L. Norel, S. Rigaut, X. Chen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.

[101] A. Bakkar, F. Lafolet, D. Roldan, E. Puyoo, D. Jouvenot, G. Royal, E. Saint-Aman, S. Cobo, *Nanoscale* **2018**, *10*, 5436.

[102] E. Kazuma, M. Han, J. Jung, J. Oh, T. Seki, Y. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4239.

[103] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K. H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 603.

[104] J. Henzl, T. Bredow, K. Morgenstern, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435*, 278.

[105] I. V. Pechenezhskiy, J. Cho, G. D. Nguyen, L. Berbil-Bautista, B. L. Giles, D. A. Poulsen, J. M. J. Fréchet, M. F. Crommie, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1052.

[106] H. Böckmann, S. Liu, J. Mielke, S. Gawinkowski, J. Waluk, L. Grill, M. Wolf, T. Kumagai, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1034.

[107] M. Elbing, A. Błaszczyk, C. Von Hänisch, M. Mayor, V. Ferri, C. Grave, M. A. Rampi, G. Pace, P. Samori, A. Shaporenko, M. Zharnikov, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2972.

[108] T. Sasaki, T. Umemoto, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L936.

[109] A. I. Oreshkin, V. I. Panov, S. I. Vasil'ev, N. I. Koroteev, S. A. Magnitskii, *JETP Lett.* **1998**, *68*, 521.

[110] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16430.

[111] N. Katsonis, T. Kudernac, M. Walko, S. J. Van Der Molen, B. J. Van Wees, B. L. Feringa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397.

[112] L. P. Xu, L. J. Wan, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3185.

[113] J. Otsuki, E. Seki, T. Taguchi, M. Asakawa, K. Miyake, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 740.

[114] S. V. Snegir, P. Yu, F. Maurel, O. L. Kapitanchuk, A. A. Marchenko, E. Lacaze, *Langmuir* **2014**, *30*, 13556.

[115] S. V. Snegir, A. A. Marchenko, P. Yu, F. Maurel, O. L. Kapitanchuk, S. Mazerat, M. Lepeltier, A. Leaustic, E. Lacaze, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2433.

[116] X. Sun, F. Lafolet, G. Lemercier, F. Maurel, J. C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 20925.

[117] X. Sun, D. Frath, F. Lafolet, J.-C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 22760−22766.

[118] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809.

[119] N. Biswas, S. Umapathy, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 24.

[120] P. Sleczkowski, Y. J. Dappe, B. Croset, Y. Shimizu, D. Tanaka, R. Minobe, K. Uchida, E. Lacaze, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22388.

[121] H. Imen, S. Xiaonan, F. Denis, L. Frédéric, L. Jean-Christophe, *Nanoscale* **2019**, *11*, 23042.

[122] A. Staykov, D. Nozaki, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3517.

[123] D. Taherinia, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 6442.

[124] K. Uchida, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9239.

[125] Y. Tsuji, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4093.

[126] J. He, F. Chen, P. A. Liddell, J. Andréasson, S. D. Straight, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, J. Li, O. F. Sankey, S. M. Lindsay, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 695.

[127] Z. Liu, S. Ren, X. Guo, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 1.

[128] C. D. Frisbie, *Science (80-.).* **2016**, *352*, 1394.

[129] S. T. Tti, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955.

[130] V. Stockhausen, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé-Allard, H. Randriamahazaka, J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14920.

[131] V. Q. Nguyen, X. Sun, F. Lafolet, J. F. Audibert, F. Miomandre, G. Lemercier, F. Loiseau, J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9381.

[132] C. Amatore, J. M. Savéant, D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *147*, 39.

[133] M. D'Amours, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4811.

[134] T. Breton, D. Be, **2008**, 8711.

[135] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Langmuir* **2008**, *24*, 6327.

[136] F. Anariba, S. H. DuVall, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3837.

[137] V. B. Engelkes, J. M. Beebe, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16801.

[138] V. B. Engelkes, J. M. Beebe, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14287.

[139] A. Perrier, F. Maurel, D. Jacquemin, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1173.

[140] A. Bakkar, S. Cobo, F. Lafolet, D. Roldan, M. Jacquet, C. Bucher, G. Royal, E. Saint-Aman, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 13700.

[141] A. Bakkar, Conception de Matériaux Moléculaires Commutables Intégrant l'unité Photochrome Diméthyldihydropyrène, Université Grenoble Alpes, **2017**.

[142] D. Frath, V. Q. Nguyen, F. Lafolet, P. Martin, J. C. Lacroix, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10997.

[143] J. Shin, S. Yang, Y. Jang, J. S. Eo, T. W. Kim, T. Lee, C. H. Lee, G. Wang, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1.

[144] X. Chen, M. Roemer, L. Yuan, W. Du, D. Thompson, E. Del Barco, C. A. Nijhuis, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 797.

[145] T. Kawai, Y. Nakashima, T. Kunitake, M. Irie, *Curr. Appl. Phys.* **2005**, *5*, 139.

[146] Y. Cai, A. Zhang, Y. Ping Feng, C. Zhang, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, DOI 10.1063/1.3657435.

[147] L. Yuan, L. Jiang, D. Thompson, C. A. Nijhuis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6554.

[148] Y. Nishimori, K. Kanaizuka, T. Kurita, T. Nagatsu, Y. Segawa, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, M. Utsuno, S. Kume, M. Murata, H. Nishihara, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1361.

[149] D. D. James, A. Bayat, S. R. Smith, J. C. Lacroix, R. L. McCreery, *Nanoscale Horizons* **2018**, *3*, 45.

[150] I. Hnid, D. Frath, F. Lafolet, X. Sun, J.-C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7732.

[151] J. Chuancheng, M. Agostino, X. Na, H. Shaoyun, W. Jinying, Y. Qi, W. Shuopei, C. Hongliang, W. Duoming, F. Boyong, L. Zhirong, Z. Guangyu, Q. Da-Hui, T. He, R. Mark A., X. H. Q., N. Abraham, G. Xuefeng, *Science (80-.).* **2016**, *352*, 1443.

[152] J. Li, G. Speyer, O. F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1.

[153] M. Zhuang, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 1.

[154] V. Stockhausen, V. Q. Nguyen, P. Martin, J. C. Lacroix, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 610.

[155] M.P.Seah, W.A.Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2.

[156] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1670.

[157] S. C. Chang, Z. Li, C. N. Lau, B. Larade, R. S. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3198.

[158] J. Koo, Y. Jang, L. Martin, D. Kim, H. Jeong, K. Kang, W. Lee, J. Kim, W. T. Hwang, D. Xiang, E. Scheer, M. Kabdulov, T. Huhn, F. Pauly, T. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 11645.

[159] V. Q. NGUYEN, Redox Active Layers in Solid State Molecular Electronic Devices, Université Paris Diderot, **2018**.

[160] N. Gozlan, U. Tisch, H. Haick, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12988.

[161] D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, J. Ho, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 347.

[162] Y. fang Geng, P. Li, J. zhen Li, X. mei Zhang, Q. dao Zeng, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *337*, 145.

Les annexes

Annexes A (informations supplémentaires)

Les annexes A présentent des informations supplémentaires concernant le montage et les conditions d'irradiation utilisés lors de travaux de cette thèse.

Montage et conditions d'irradiation :

Pour les irradiations lumineuses nous avons utilisés une lampe au xénon qui émet de la lumière blanche dont la puissance mesurée au niveau de l'échantillon est de 150mW/cm^2 (figure A.1A). Les différents échantillons ont été déposés sur le même support afin de garder la même hauteur (h) entre la sortie de la lumière depuis la lampe et l'échantillon et par conséquent la même puissance d'irradiation (figure A.1A). Le même support a été adapté afin d'emboiter l'échantillon pour qu'elle reste à l'abri d'une autre lumière que la lumière d'irradiation utilisée.

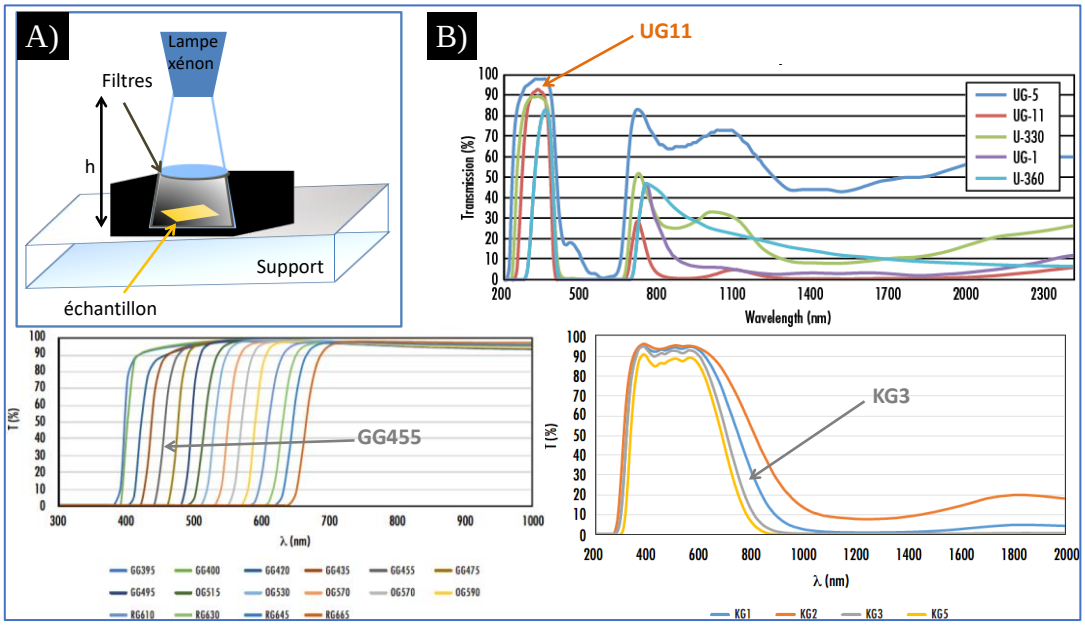


Figure A.1. A) Schéma du dispositif d'irradiation utilisé. **B)** Spectres de transmission des filtres utilisés entre les rayons lumineux et les échantillons. Pour avoir la lumière UV, nous utilisons les deux filtres KG3 et UG11 superposés. Pour avoir la lumière visible, nous utilisons les deux filtres KG3 et GG455 superposés.

Nous avons utilisé des filtres entre la sortie de la lumière et l'échantillon afin de contrôler la longueur d'onde de l'irradiation :

- Pour irradier l'échantillon par la lumière UV, nous utilisons les deux filtres KG3 et UG11 superposés (figure A.1B).
- Pour irradier l'échantillon par la lumière visible, nous utilisons les deux filtres KG3 et GG455 superposés (figure A.1B).

Annexes B (annexes du chapitre III)

B.1. Caractérisation XPS de la surface d'or modifiée par des oligomères de DAE :

L'annexe B.1 présente des informations supplémentaires sur la caractérisation XPS de la surface d'or modifiée par des oligomères de DAE étudié en chapitre III, partie 1, (sous-section 1.1.3.2., page 94) où nous avons présentés des analyses similaires. Les caractérisations présentées ici ont été réalisées afin d'obtenir le spectre XPS haute résolution de N_{1s} que nous n'avons pas effectué dans les analyses précédentes.

Ces analyses ont été réalisées sur des électrodes d'or nues modifiées par des oligomères de DAE_{FO}. Les oligomères ont été greffées *via* la réduction de sels de diazonium en utilisant les mêmes paramètres de l'électro-greffage utilisés pour les analyses XPS présenté dans le chapitre III (plage de scan : [-0.8, -0.4] V/SCE, nombre des cycles : 16 VC, vitesse de balayage : 100mV/s). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure B.1 et le tableau B.1.

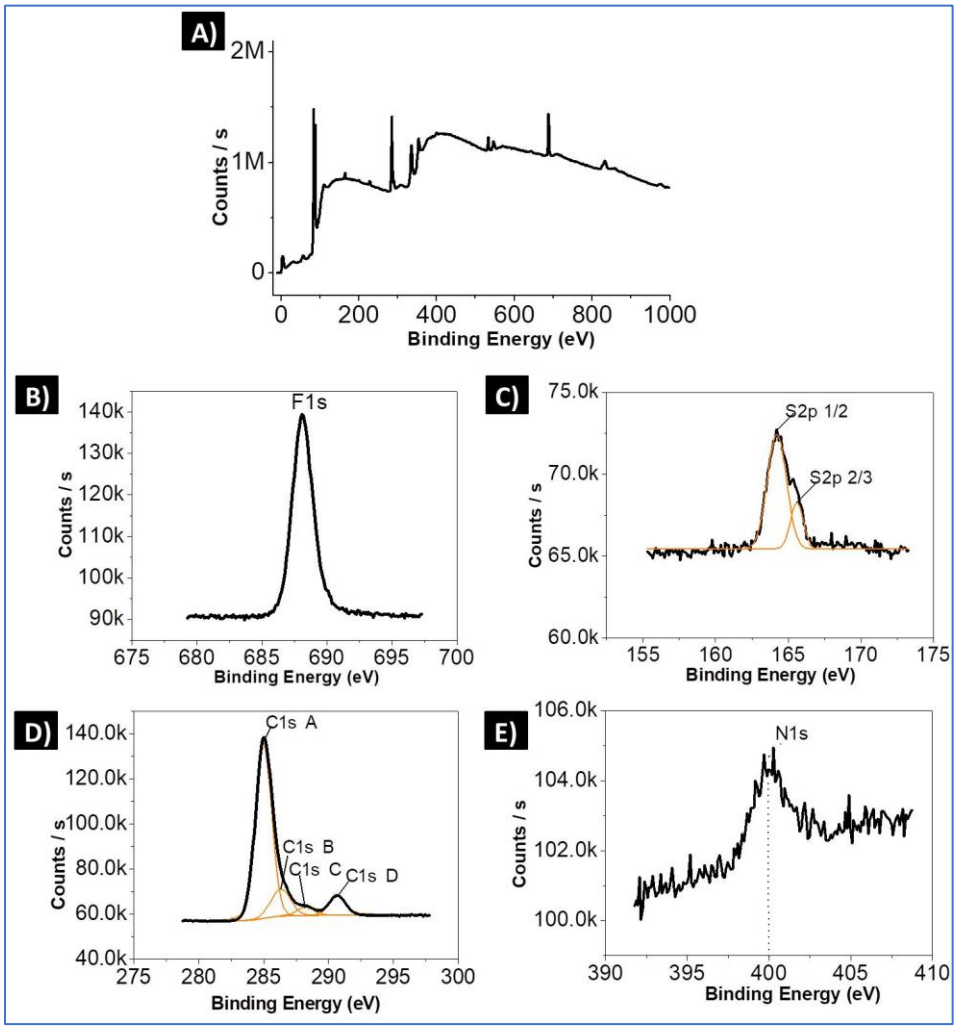


Figure B.1. **A)** spectre XPS grande échelle qui montre toute la gamme d'énergie. **B)** Spectre XPS haute résolution de soufre S2p. **C)** Spectre XPS haute résolution de fluor F1s. **D)** Spectre XPS haute résolution de carbone C1s. **E)** Spectre XPS haute résolution de l'azote N1s.

Tableau B.1. Les données XPS pour la couche greffée.

Élément	Au4f	F1s	S2p	C1s A	C1s B	C1s C	C1s D	N1s
BE (eV)	84	688	164	285	286	288	291	400
% atomique	7.24	13.55	3.99	50.35	9.69	2.79	5.97	1.59

Tableau B.2. Rapport atomique calculé à partir des données expérimentales et de la théorie.

Rapport atomique	Expérimental	Théorique
F/S	3.3	3
C/S	17.2	13.5
C/F	5.0	4.5
$\mathbf{F_{688eV}/C_{291eV}}$	2.2	2.00
$\mathbf{C_{285eV}/C_{291eV}}$	8.4	8.00

La figure B.1A illustre le spectre grande échelle qui montre toute la gamme d'énergie de liaison, des pics correspondant au fluor, au carbone, à l'or et au soufre sont observés. Les figures B.1C, B.1D, et B.1E, illustrent les spectres haute résolution de S_{2p}, F_{1s}, et N_{1s}, respectivement. Une analyse plus détaillée de l'attribution de ces spectres est donnée en chapitre III.

Nous avons aussi calculé les rapports atomiques théoriques dans l'hypothèse où la couche formée est constituée de molécules de DAE afin de les comparer avec ceux obtenus expérimentalement à partir des données de l'XPS. Les rapports atomiques obtenus sont présentés dans le tableau B.2. Ces rapports sont similaires à ceux obtenus dans le chapitre III. Une analyse détaillée a été donnée afin d'interpréter ces rapports, où nous avons trouvé un bon accord entre les différents rapports atomiques théoriques du DAE déposé en surface et les rapports atomiques expérimentaux, ce qui confirme et montre bien la présence de la molécule de diaryléthène sur la surface.

Par ailleurs, le résultat marquant qui a pu être relevé grâce à cette deuxième analyse d'XPS est la diminution du rapport N/S après greffage de 2 ($2N_2/2S$) à 0.39 pendant l'analyse de la surface modifiée. Cela indique que les groupements N_2^+ sont libérés des autres groupements de la molécule lors du greffage. Comme nous l'avons suggéré, ce pic obtenu (de N1s à 400eV) peut être attribué à des groupes amino qui sont restés comme groupes terminaux de la couche greffée et qui n'ont pas réagi avec le tert-butyl nitrite, puisque le DAE possède deux groupes aniline.

B.2. Montage de l'AFM (microscopie à force atomique) :

L'annexe B.2 présente des informations supplémentaires concernant le montage d'AFM utilisés lors de travaux de cette thèse (utilisé pour la première fois en chapitre III).

Le principe de fonctionnement de l'AFM est donné sur le schéma B.1. Une pointe de très petites dimensions se trouvant à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever), est amenée en « contact » avec l'échantillon. Un dispositif piézo-électrique (déplacements possibles sur 3 axes) permet à l'échantillon d'être déplacé latéralement, ligne par ligne sous la pointe. Afin de repérer la déflexion du cantilever, un faisceau laser généré par une diode laser est réfléchi sur la face supérieure du levier. Ensuite, il est analysé par un ensemble de 4 photodiodes. L'information est ensuite recueillie et traitée par le servo-contrôleur du microscope.

Il existe plusieurs modes opératoires possibles d'AFM. Pendant cette thèse nous avons utilisé les deux modes :

- mode contact : la pointe reste toujours en contact avec la surface.
- mode *tapping* : la pointe oscille, et touche la surface en bout de course.

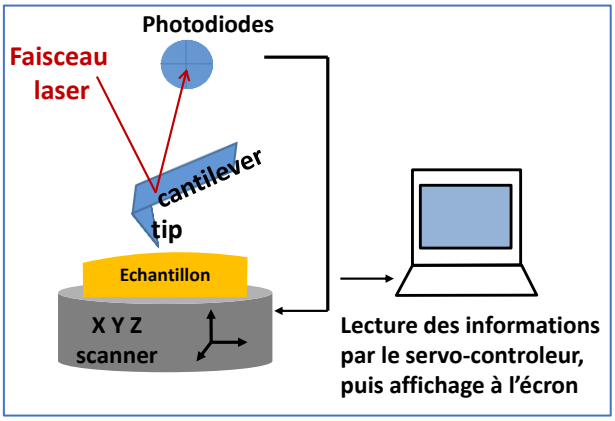


Schéma B.1. Principe du fonctionnement d'un AFM.

C-AFM (microscopie à force atomique et pointe conductrice) :

Le C-AFM est un mode de type contact de l'AFM (schéma B.2A), ce qui signifie que la pointe ne vibre pas et qu'elle reste en contact avec la surface. Pour cela une boucle de rétroaction maintient une force d'appui constante en réajustant la hauteur du cantilever lors du balayage.

La pointe que nous avons utilisée est en Cr_{5nm}/Pt_{25nm}, et donc conductrice pour pouvoir mesurer le courant électrique une fois qu'elle est connectée avec les molécules greffées sur surface. Lorsque le contact est établi à la force choisie (force d'appui), on applique une tension V entre l'échantillon et la pointe. Le courant I qui est alors recueilli, traduit la résistance R (ou la conductance G) apparente de la jonction, pointe/molécules/substrat établie (R= V/I, G= I/V).

Avec cette technique du C-AFM, nous pouvons faire deux types de mesures :

- Cartographie du courant : il faut balayer la surface à une vitesse donnée pour obtenir une topographie de la surface de l'échantillon et en même temps mesurer l'intensité du courant électrique entre la pointe et la surface pour une tension et une force d'appui fixées.
- Mesure locale des courbes *I(V)* : il faut rester sur le même point de contact sans balayer la surface et faire varier la tension en fixant une force d'appui sur la pointe.

Dans les travaux des deux chapitre III et IV, nous avons effectué seulement des mesures locales des courbes *I(V)*, alors que dans les travaux présentés dans les annexes D, nous avons effectués les deux types de mesures.

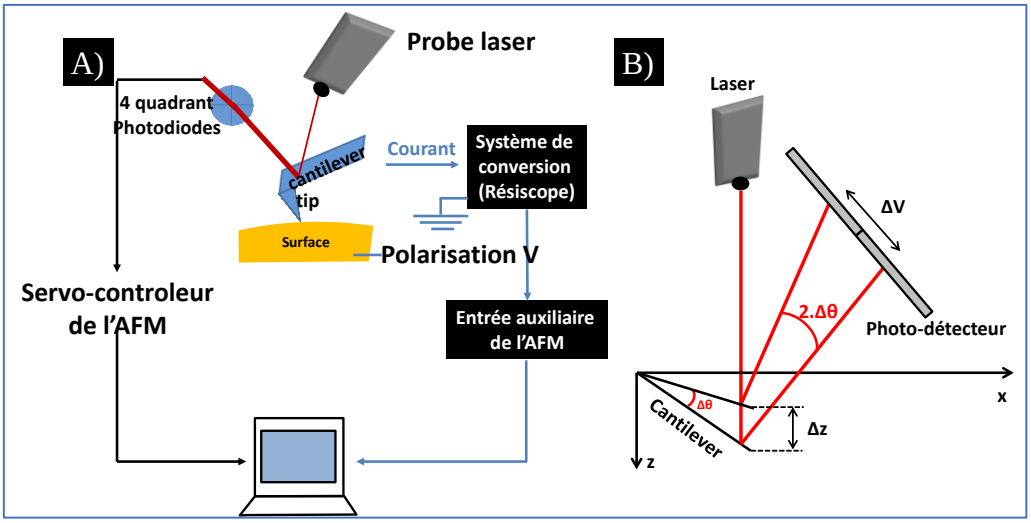


Schéma B.2. A) Illustration du principe du fonctionnement d'un C-AFM. **B)** Schémas montrant la déflexion de cantilever.

La force d'appui F peut être déterminée par F= dz*k, où dz désigne la déflexion moyenne verticale du cantilever et k désigne la constante de raideur de la pointe. La déflexion verticale peut être déterminée par dz= S*dV (schéma B.2B). En effet, lorsque le cantilever dévie, le spot laser réfléchi se déplace le long de la direction verticale du photo-détecteur. La déflexion (dz) est proportionnelle au signal de tension (dV) fourni par le photo-détecteur et qui peut être contrôlé par l'utilisateur. S désigne la sensitivité de la pointe (la pente de déflexion, la variation de la déflexion avec le potentiel).

La sensitivité de la pointe peut être déterminée en effectuant des courbes approche-retrait (figure B.2). La courbe commence et se termine sur le côté droit du graphique. Initialement, la déflexion est nulle (cantilever est loin de la surface). Au fur et à mesure que le piézo z s'étend, il n'y a au début aucune déflection du cantilever (force= 0). Lorsque la distance pointe/échantillon devient plus petite, le cantilever commence à se déformer et la force mesurée augmente. Le piézo z s'étend sur une distance prédéfinie au-delà de la quantité de force définie par le point de consigne (dV), puis il se rétracte.

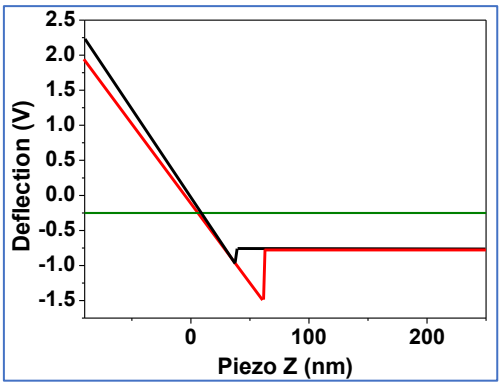


Figure B.2. Courbe de force représentant la déflexion du levier en fonction du déplacement en z de la surface par rapport à la pointe.

B.3. Courbes *I(V)* supplémentaires utilisant les jonctions formées par DAE_{3nm} et DAE_{9nm} et Représentations sous forme de « *heatmap* » :

L'annexe B.3 présente des informations supplémentaires sur l'étude des propriétés de transport des jonctions moléculaires incorporant les oligomères de DAE exposée en détail dans le chapitre III, partie 1, (sous-section 2.2., page 103).

La figure B.3 compare les courbes moyennes *I(V)* obtenue par une jonction moléculaire formée par une couche mince de DAE_{3nm} (B.3A) et DAE_{9nm} (B.3B) avant (courbes noires) et après (courbes vertes) irradiation UV à 365nm. Ces courbes indiquent que le courant dépend de l'état d'isomérisation de la couche. Une interprétation détaillée est donnée dans le chapitre III.

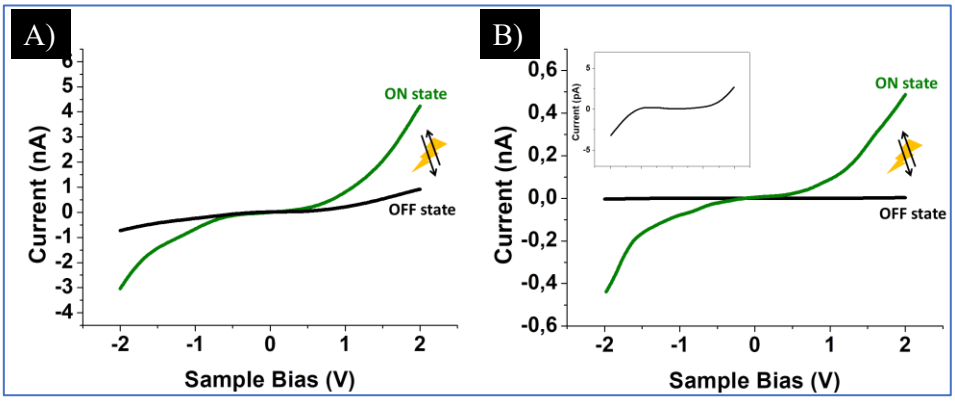


Figure B.3. Courbes *I(V)* moyennes (noire) avant et (verte) après irradiation UV de **A)** DAE_{3nm} **B)** jonctions DAE_{9nm} mesurées par C-AFM à 2V. Encart : Zoom de la courbe noire.

La figure B.4 montre une comparaison de l'ensemble des courbes *I(V)* obtenues des deux dérivés de DAE utilisés, le 1_{FO} et L_{FF} étudiés en détail dans le chapitre III, partie 1 et partie 2, respectivement. Les courbes à gauches présentent les mêmes allures qu'à droite mais en représentation *heatmap*. Ces courbes, obtenues avant (bleu) et après (rouge) irradiation à 365nm, indiquent que le courant dépend de l'état d'isomérisation des unités photochromes.

De plus, nous pouvons visualiser que la dispersion des courbes est plus élevée sur ceux obtenus avec les jonctions formées par L_{FF}.

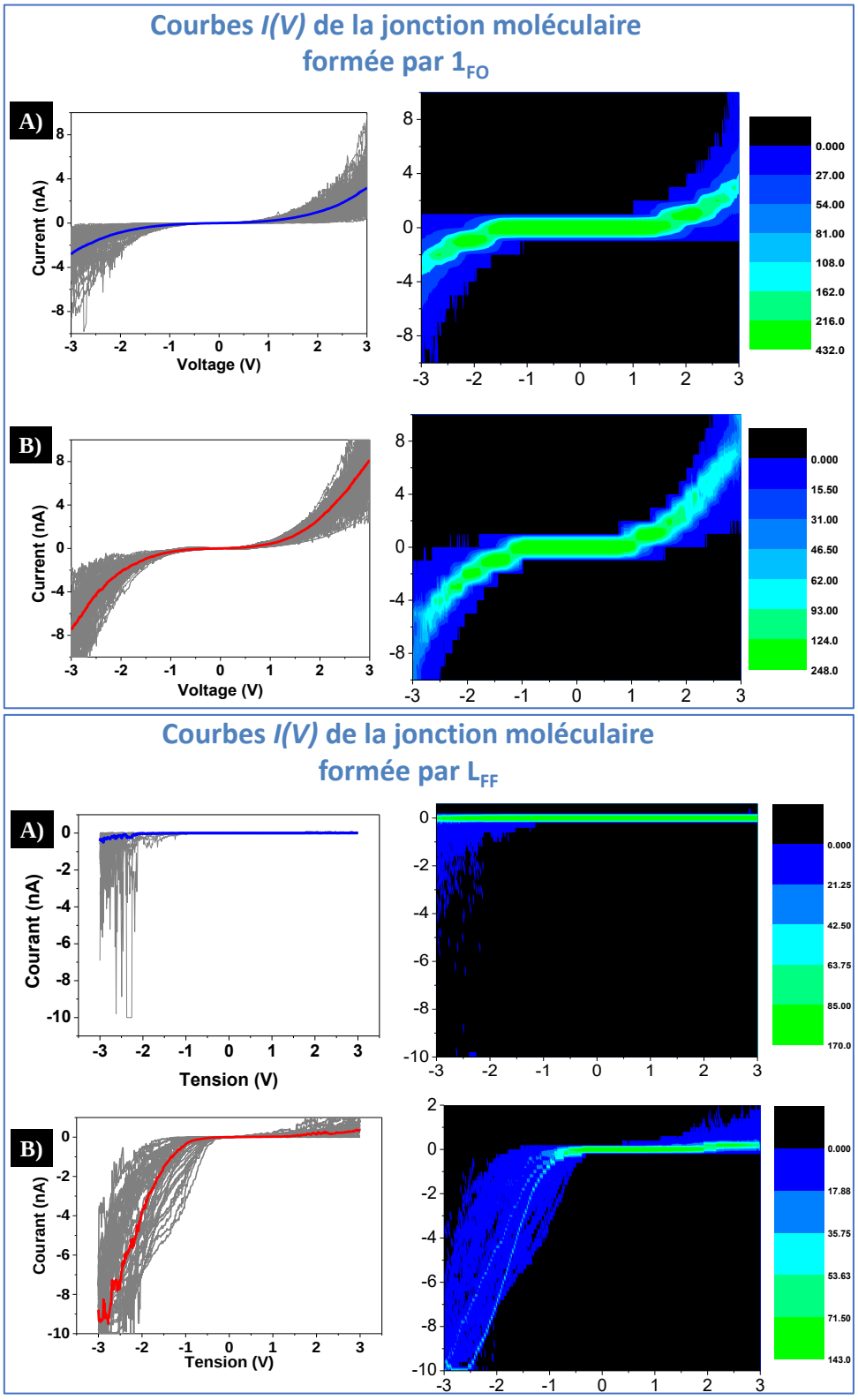


Figure B.4. Courbes *I(V)* (à gauche) typique (à droite) en représentation *heatmap* des jonctions moléculaires formées par les deux dérivés de DAE 1_{FO} et L_{FF} mesurées par C-AFM pour deux états successifs. Pour chaque état, 50 à 200 traces ont été collectées de 5 à 20 emplacements différents sur l'échantillon à T_{amb}. **A)** État 1 (OFF, après irradiation pendant 1h des molécules initialement greffées par la lumière visible), **B)** l'état 2 (ON, après irradiation pendant 1h par la lumière UV).

Annexes C (annexes du chapitre IV)

C.1. Analyse XPS et mesures d'épaisseur pour la couche DAE/BTB déposée en utilisant :

L'annexe C.1 présente des mesures supplémentaires des épaisseurs de la bicouche DAE/BTB déposée sur des substrats d'or en utilisant les données de l'XPS (étudiée en détail en chapitre IV, sous-section 1.1.3.2, page 140). En effet, comme nous l'avons signalé en chapitre III et IV, l'atténuation du signal d'or peut être utilisée pour fournir une estimation de l'épaisseur de la couche moléculaire greffée sur la surface. En effet, l'inhibition relative du signal Au $_{4f}^{7/2}$ peut être exprimée par : $A/A_0 = \exp(-d/\lambda \sin\theta)$ [1]. Où d désigne l'épaisseur de la couche, λ le libre parcours moyen du photoélectron spécifique au substrat dans la couche, θ l'angle d'analyse par rapport à la surface, et A/A_0 le rapport des intensités du pic $Au_{4f}^{7/2}$ (surface modifiée/surface nue). Dans nos expériences, l'angle est de 90°, donc sinθ=1et $d = -\lambda * \mathrm{Ln}(A/A_0)$. La valeur de λ peut être déduite de la formule empirique dérivée par Seah et Dench[2] : $\lambda_k = A_n/E_k^2 + B_n E_k^{1/2}$. Où A_n et B_n sont des constantes, E_k désigne l'énergie cinétique des photoélectrons. Pour une source Al Kα: $E_k = 1486.6 - E_B$ (E_B désigne l'énergie de liaison, donc pour l'or c'est= 84eV). Pour $Au_{4f}^{7/2}$, λ_k est de 4.04 $mg.m^{-2}$[3]. Ceci implique que l'épaisseur des couches déposée sur la surface peut être obtenue par : $d\ (nm) = -4.04 * \mathrm{Ln}(A/A_0)$.

Tableau C.1. Intensité du pic $Au_{4f}^{7/2}$ déterminé par XPS et estimation de l'épaisseur de la couche organique d. Les détails du calcul sont indiqués ci-dessous.

	Intensité du pic $Au_{4f}^{7/2}$	d(nm)
$Au_{4f}^{7/2}$ nue	1143826.8	--
BTB sur $Au_{4f}^{7/2}$	658689.3	2.2
DAEBTB sur $Au_{4f}^{7/2}$	261263.9	6

L'épaisseur estimée de la première couche est de 2.2nm, tandis que pour la deuxième couche une valeur d'environ 3.8nm est obtenue. Toutefois, il ne s'agit là que d'une estimation et non pas une technique de mesure à proprement parler et il nous semble que les mesures par AFM sont plus précises.

C.2. Courbes *I(V)* supplémentaires utilisant les jonctions formées par DAE/BTB et Représentations sous forme de « *heatmap* » :

L'annexe C.2 présente des informations supplémentaires sur l'étude des propriétés de transport dans des jonctions moléculaires bicouches formées par des oligomères de BTB et de DAE et exposée en détail en chapitre IV, (section 2., page 146).

La figure C.1 montre l'ensemble des courbes mesurées. La figure C.2 montre les mêmes courbes mais en représentation *heatmap*.

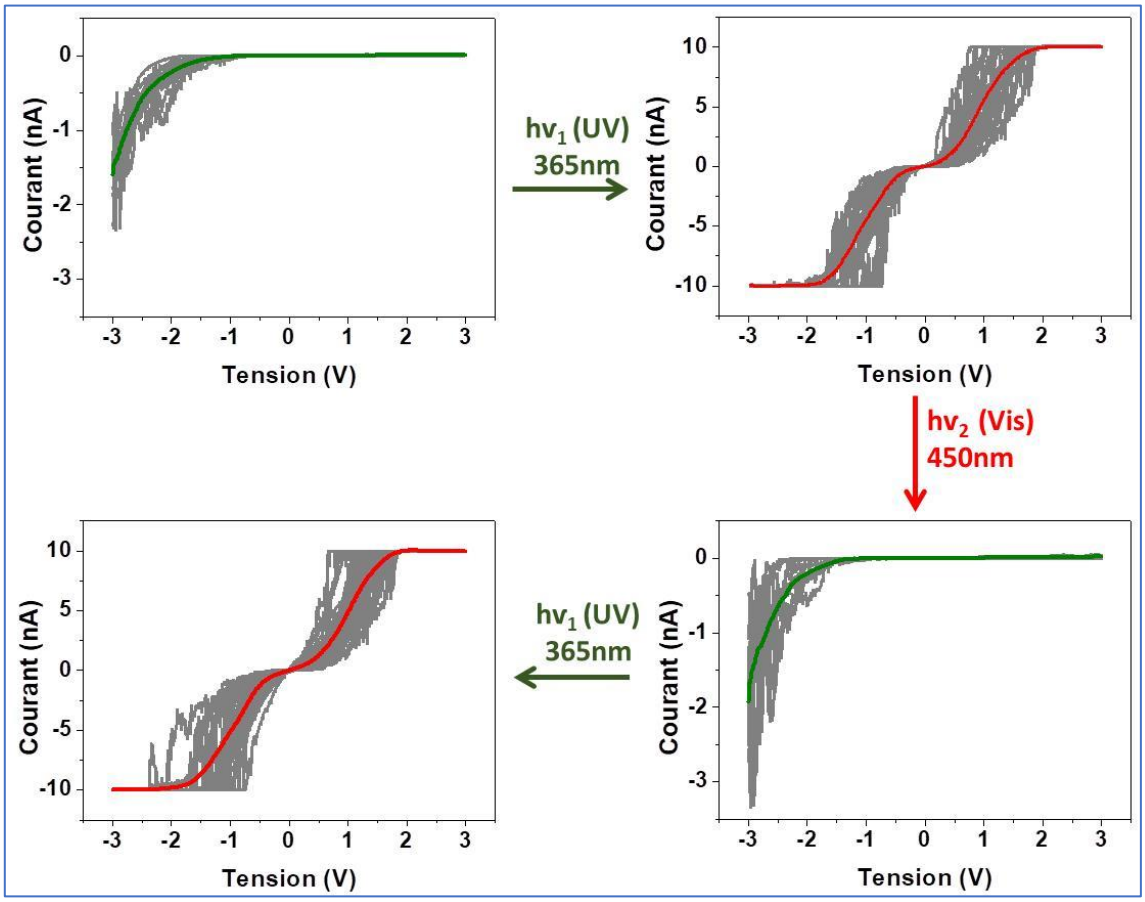


Figure C.1. Courbes *I(V)* des jonctions moléculaires à base de la bicouche BTB_{5nm}/DAE_{4nm} mesurées par C-AFM pour quatre états successifs, (courbes vertes) avant et (courbes rouges) après irradiation UV pendant 1h à T_{amb}. Les courbes (vertes et rouges) représentent une moyenne de plusieurs courbes (grises) sur quelques positions sur l'échantillon en utilisant la configuration C-AFM, montrant la réversibilité et la rectification à l'état OFF.

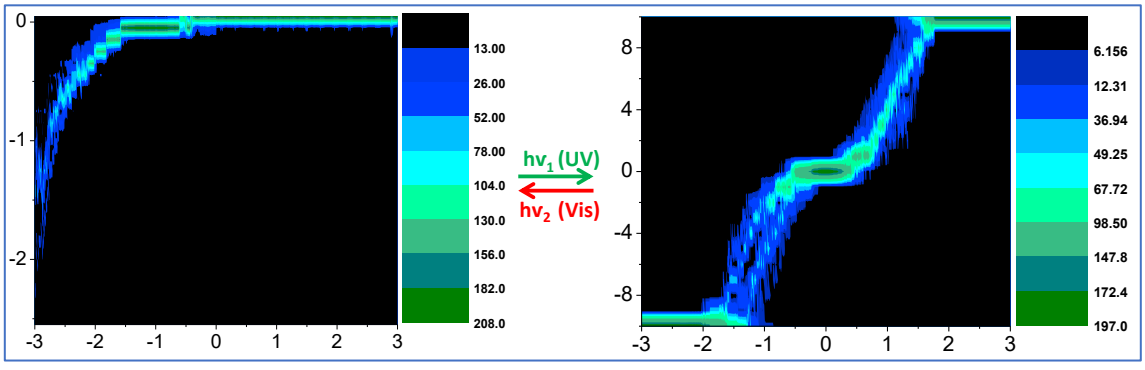


Figure C.2. Mêmes courbes (Etat 1 et 2) que la figure C.1 en présentation *heatmap*.

Annexes D (études supplémentaires)

L'annexe D comporte quelques tentatives qui ont été faites afin d'étudier d'autres jonctions moléculaires. Dans les exemples présentés ici, nous avons utilisé la molécule 1-(4-aminophényl) méthylviologène (VIO-C1), synthétisé par Dr. Denis Frath un ancien post-doctorant de notre équipe, selon une procédure décrite dans la littérature[4]. La VIO-C1 (figure D.1A) est une molécule accepteuse d'électron, qui a été déjà utilisée et greffée avec succès par électrochimie sur surface dans plusieurs reprises dans notre équipe[5]. Nous allons présenter dans ce qui suit des résultats préliminaires obtenus en étudiant le système VIO-C1 par C-AFM.

Électro-greffage et électro-caractérisations

Quand la surface est greffée avec une molécule électro-active, il est possible de la caractériser électrochimiquement par voltammètrie cyclique également dans une solution électrolytique. Celle-ci peut alors donner des informations sur la couche déposée. Dans ce qui suit, nous allons caractériser et électro-greffer le VIO-C1 par VC en suivant la référence[5].

La VC d'une électrode de carbone enregistrée lors d'électro-greffage du VIO-C1 est donnée sur la figure D.1B. La surface est balayée entre 0.10 V/SCE et -0.37 V/SCE avec une vitesse de balayage de 0.1 V/s. Cette VC montre un pic irréversible de réduction du diazonium bien défini vers -0.10 V/SCE. Ce pic se disparaît au bout du deuxième cycle, cette VC suggère par conséquent la formation d'une couche de VIO-C1 bloquante sur la surface.

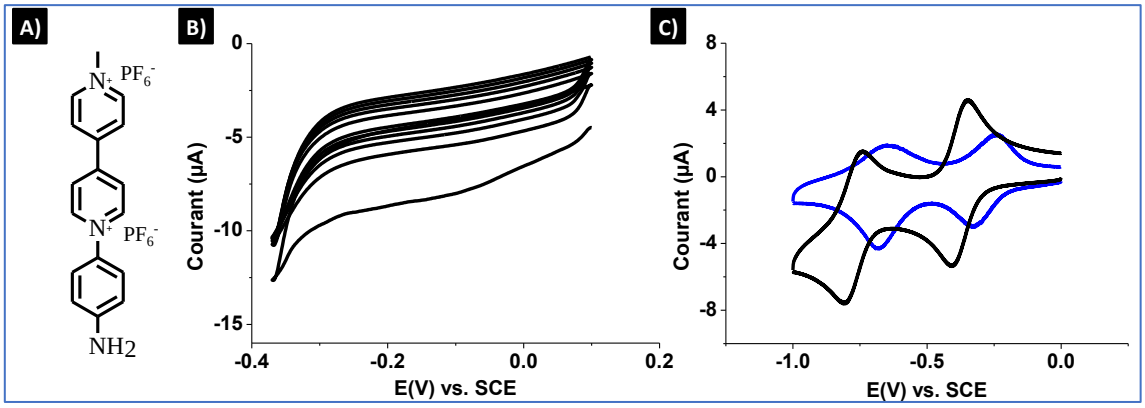


Figure D1. A) Structure chimique de 1-(4-aminophényl) méthylviologène (VIO-C1). **B)** VC de l'électréduction du cation de diazonium de VIO-C1 sur une électrode de carbone vitreux, la solution contenant : 0.5 m mol.L^{-1} de VIO-C1 + 10 équivalents de (tBuONO) + 0.1 mol.L^{-1} de $TBAPF_6$ dans l'acétonitrile. **C)** VC enregistrée de la surface (noire) nue dans une solution contenant 0.1 mol.L^{-1} de $TBAPF_6$ + 0.5 m mol.L^{-1} de VIO-C1, (bleue) après greffage dans une solution contenant 0.1 mol.L^{-1} de $TBAPF_6$ dans l'ACN. La vitesse de balayage est de 0.1V/s. PF_6^- est le contre ion utilisé.

Pour s'assurer de la présence d'une couche électro-active VIO-C1 sur l'électrode de carbone, nous avons enregistré la VC de la surface nue dans une solution contenant 0.1 mol.L$^-$

[1] de $TBAPF_6$ et 0.5 m $mol.L^{-1}$ de VIO-C1 dans l'acétonitrile (figure D.1C, noire), et de la surface après greffage dans une solution électrolytique contenant seulement 0.1 $mol.L^{-1}$ de $TBAPF_6$ dans l'acétonitrile (figure D.1C, bleue).

La VC avant greffage dévoile deux signaux redox réversibles. Les deux pics de réductions à -0.41 et -0.81 V/SCE sont attribués à la réduction du dication viologène au radical cation ($V^{++} \rightarrow V^{+\bullet}$) puis la réduction de ce dernier pour donner la forme neutre du viologène ($V^{+\bullet} \rightarrow V^{0}$). Les deux pics d'oxydations vers -0.35 V et -0.74 V correspondent au passage de la forme neutre au radical cation puis au dication ($V^{0} \rightarrow V^{+\bullet} \rightarrow V^{++}$). La VC après greffage montre deux signaux redox réversibles (à -0.32 et -0.68 V/SCE en réduction et à -0.23 et -0.64 V/SCE en oxydation). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles du VIO-C1 en solution en raison de la perte du groupe NH2 lors du greffage et du couplage fort électrode-VIO. Par ailleurs, ces résultats sont en très bon accord avec la littérature[4,5].

Ensuite, nous avons greffé les molécules sur des bandes d'or (20 µm x 2 cm et 45 nm d'épaisseur sur Si/SiO_2). Nous allons donc étudier par C-AFM dans une première étape les propriétés de transport dans les jonctions incorporant les molécules VIO.

Études des propriétés de transport des oligomères à base de VIO avec des épaisseurs variées par C-AFM

La figure D.2 montre un exemple des courbes *I(V)* que nous avons obtenues sur une des jonctions étudiées.

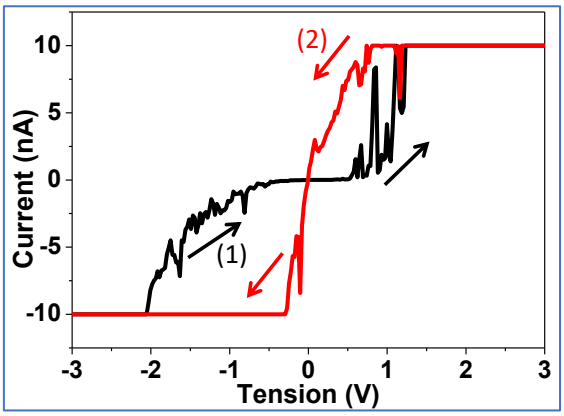


Figure D.2. Courbes *I(V)* obtenues pour une jonction moléculaire à base de VIO mesurées par C-AFM à T_{amb}.

Ces courbes *I(V)* montrent que la couche de VIO-C1 dispose des effets hystérétiques qui correspond à des effets de mémoires. Ils sont potentiellement liés à une migration des contre ions impliqués (PF_6^-) dans la jonction moléculaire selon la polarisation appliquée. En effet, il a été rapporté récemment des effets mémoires et de rectifications dans des jonctions

moléculaires incorporant une chaine alkyle liée à une unité (méthylviologène) VIO-C1 et plusieurs contre ions (ClO_4^-, I^-, F^-, PF_6^-…)[6].

Cependant, comme nous l'avons mentionné dans les perspectives de cette thèse, nous avons été limités par l'équipement C-AFM qui permet difficilement d'étudier des effets mémoire car le potentiel initial des balayages ne peut pas être zéro Volt. Impossible donc d'écrire l'état de la mémoire lors d'un balayage de 0 V jusqu'à $V_{écriture}$ puis de lire l'état de cette mémoire lors d'un balayage de 0 V à une tension $V_{lecture}<V_{écriture}$ ou d'effacer l'état de la mémoire.

Nous avons donc étudié autrement les comportements que nous avons vus sur les courbes *I(V)* en cartographiant la topographie et en mesurant à un potentiel fixe la conductivité électrique des surfaces modifiées par les couches de VIO via le C-AFM. Cela va permettre d'établir une corrélation directe à l'échelle nanométrique entre la conductivité locale de la couche de VIO-C1 et le potentiel appliqué à la couche lors des scans et de relier ces conductivités à la morphologie de la surface.

Tout d'abord, un scan de 3x3 μm^2 a été acquis à la polarisation V = 4V, suivie de deux autres scans de 2x9 μm^2 (en dessous et au-dessus du premier et à la même polarisation, les images correspondantes ne sont pas représentées ici). Ensuite un scan de plus grande taille (15x15 μm^2), comprenant les trois zones balayées précédemment, a été effectué en appliquant une polarisation plus petite (V = 2 V). Les images de la cartographie de topographie et de courant du dernier scan ont été prises et sont montrées dans la figure D.3. Nous pouvons voir clairement sur cette figure que le courant est moins important dans les trois parties scannées précédemment à 4V et qui forment la lettre « I », alors que dans la partie environnante, qui n'a pas été scannée au début, le courant est plus élevé. Deux états de conductance sont donc mis en évidence dans cette expérience pour la couche de VIO-C1. Un premier de haute conductance correspondant aux zones non scannées à 4V et un deuxième, de plus faible conductance, correspondant aux zones scannées avec une pointe polarisée à 4V. Le ratio de conductance ON/OFF de ces deux états est mesuré à 15. Par ailleurs, sur les images de la topographie nous pouvons remarquer que les zones de faible conductance qui forment la lettre « I » sont plus épaisses de 0.5 nm que les autres zones non scannées à des polarisations élevées.

A ce stade, les résultats obtenus montrent que la couche de VIO-C1 dispose d'une propriété de commutation et elle peut posséder deux états résistifs :

- État de basse résistance ou état ouvert (ON)

- État de haute résistance ou état fermé (OFF).

Ces images obtenues présentent des caractéristiques d'écriture-lecture avec un effet mémoire qui parait permanent et qui pourrait être intéressant pour les applications de mémoire non volatile.

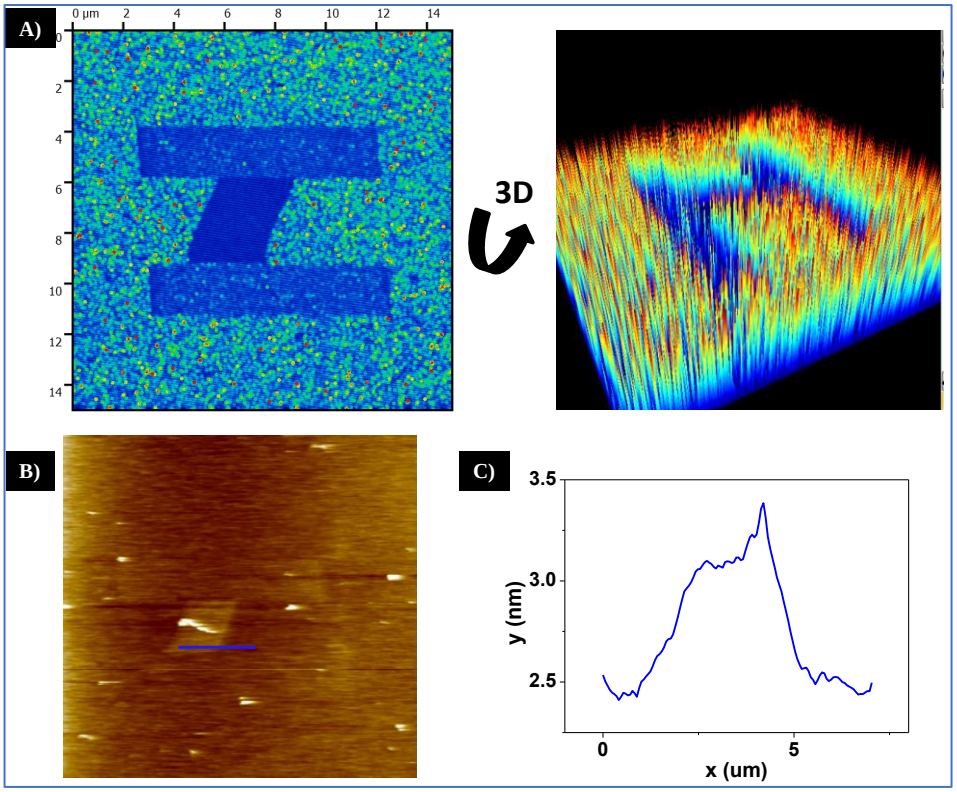


Figure D.3. Représentations bi et tridimensionnelles de cartographies **A)** du courant et **B)** de la topographie réalisée par C-AFM en appliquant un potentiel de 2V sur une surface de l'échantillon VIO préalablement scannée en appliquant un potentiel de 4V sur la zone formant la lettre « I ». **C)** Ligne de profile qui correspond à la droite sur **B**.

Nous avons ensuite effectué des scans sur la même zone (figure D.4) en appliquant une polarisation négative. Nous pouvons remarquer que la zone balayée à -2V ne change pas et on voit toujours ce qui a été écrit à 4V. Ceci peut suggérer que l'effet mémoire est bien non volatil dans la gamme de potentiel -2V/2V.

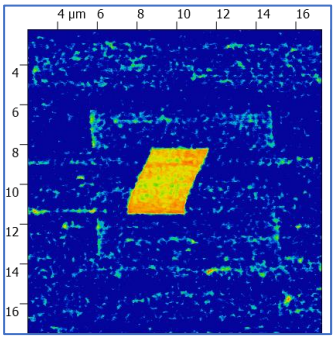


Figure D.4. Représentations bidimensionnelles de cartographies du courant réalisées par C-AFM en appliquant un potentiel de -2V sur une surface de l'échantillon VIO préalablement scannée en appliquant un potentiel de 4V sur la zone formant la lettre « I ».

Nous avons ensuite vérifié la dépendance de l'état au potentiel utilisé lors du balayage. Pour cela nous avons effectué des balayages à une polarisation nulle (3 scans de 5x5 µm^2 à V = 0V, figure D.5A) suivie d'un scan de 9x9 µm^2 (figure D.5B) et puis d'un autre de 15x15 µm^2 (figure D.5C) à V = 2V. Dans ces conditions, les images ne montrent aucun comportement de ce que nous avons vu précédemment et cela montre clairement que pour voir un tel comportement, et écrire une information sur la couche de VIO, il faut appliquer une polarisation élevée (>2V).

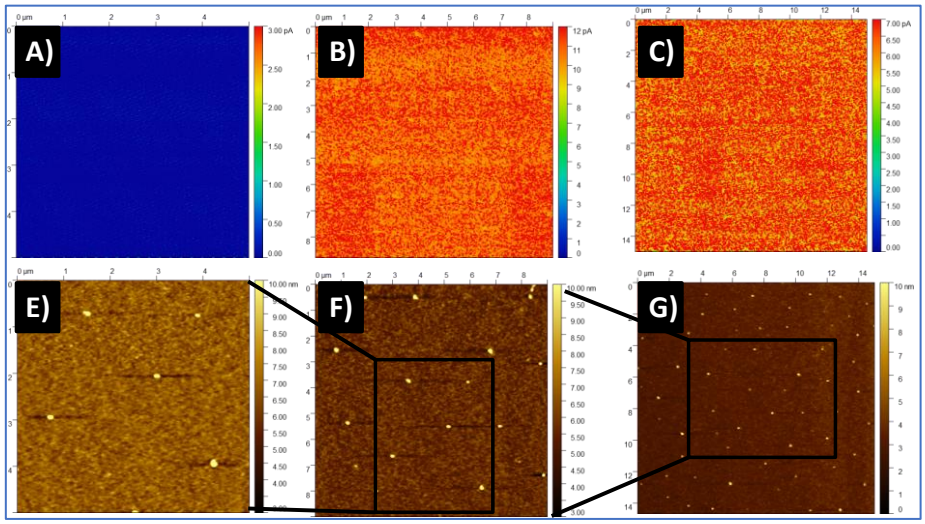


Figure D.5. Représentations bidimensionnelles de cartographies de la topographie **A)** 5x5 µm2 à V = 0V, **B)** 9x9 µm2 à V = 2V, **C)** 15x15 µm2 à V = 2V. **E)**, **F)** et **G)** les cartographies du courant qui correspondent à **A**, **B** et **C** respectivement (même taille de scan).

Plusieurs essais pour effacer l'information écrite à 4V sur la couche de VIO ont également été faits (balayage à -3V ou à -4V) mais n'ont pas permis de retrouver l'état de conductivité initial de la couche. Plusieurs études sont en cours avec de telles couches pour mieux caractériser cet effet mémoire.

Références des annexes

[1] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1670.

[2] M.P.Seah, W.A.Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2.

[3] M. Nguyen, I. Kherbouche, S. Gam-Derouich, I. Ragheb, S. Lau-Truong, A. Lamouri, G. Lévi, J. Aubard, P. Decorse, N. Félidj, C. Mangeney, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11364.

[4] L. Cao, G. Fang, Y. Wang, *Langmuir* **2017**, DOI 10.1021/acs.langmuir.6b04317.

[5] Q. Van Nguyen, P. Martin, D. Frath, M. L. Della Rocca, F. Lafolet, S. Bellinck, P. Lafarge, J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10131.

[6] Y. Han, C. Nickle, Z. Zhang, H. P. A. G. Astier, T. J. Duffin, D. Qi, Z. Wang, E. del Barco, D. Thompson, C. A. Nijhuis, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 843.

Annexes E (articles publiés)

Nanoscale

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Published on 14 November 2019. Downloaded by Université de Paris on 1/6/2021 6:01:16 PM.

Check for updates

Cite this: *Nanoscale*, 2019, **11**, 23042

Multi-functional switches of ditopic ligands with azobenzene central bridges at a molecular scale†

Hnid Imen, [a] Sun Xiaonan, *[a] Frath Denis, [a,b] Lafolet Frédéric *[a] and Lacroix Jean-Christophe [a]

Received 25th July 2019,
Accepted 8th November 2019
DOI: 10.1039/c9nr06350a
rsc.li/nanoscale

Ligands are designed to have ditopic bipyridine terminal groups linked through photochromic azobenzene central units, which exhibit multi-switchable properties by different external stimuli. The molecule can switch between *cis*-and *trans*-conformations at their bipyridine terminal groups upon protonation and at their central azobenzene units upon irradiation of photons. As a result, the system shows four different isomeric states: *cis–TRANS*, *trans–TRANS*, *cis–CIS* and *trans–CIS*. The four conformers are switched and are visualized by scanning tunneling microscopy at the solid–liquid interface, which gives a direct demonstration of the multi-functional switches at a molecular level.

Introduction

Multi-addressable molecular architectures have attracted intense research interests due to their appealing and tunable properties[1] under external chemical, electrochemical or optical inputs.[2] The complexity of such molecular systems allows to exhibit multiple states,[3,4] which could be employed for a large range of applications in molecular electronics[5,6] and smart materials.[7] Among the various stimuli, light has been regarded as an especially efficient input, which can selectively generate rapid on/off switches at specific molecular entities.[8–10] Photochromic molecules, such as spiropyran, diarylethene, dithienylethene, and dihydropyrene,[11–16] have appeared as the key-components for light sensitive devices.

Azobenzene and its derivatives are popular photochromic systems known for the very complex switchable behaviour between the *cis* and *trans* states; the switch can be generated by different means such as light, thermal effect and external electric field.[17–23] It can be largely, partially or even individually switched depending upon the external stimuli conditions. The photochromic switch of azobenzene derivatives on surface is especially interesting scientifically for their complex competition between the stimulation efficiency and the quenching effect of the surface. Azobenzene and its very simple analogues such as stilbene[24,25] have been successfully switched and visualized on the surface by scanning tunnelling microscopy (STM) at a single molecular level in ultrahigh vacuum (UHV). In these conditions, the azobenzene photochromic cores are observed to switch out of the surface plane as 3D protrusions. Interestingly, the switch has been efficient on some of the metal surface planes such as Au(111), Ag(111) and Cu(110).[26–35,36] It is, however, completely blocked on the surface planes such as Ag(110), Cu(111) and Au(100).[27,28] More complex derivatives with azobenzene photochromic cores have been combined with terpyridine or thiol groups. Unlike the results in UHV, the azobenzene–terpyridine molecules show an in-plane switch at the solid–liquid interface.[37] On the other hand, the azobenzene–thiol molecules are adsorbed perpendicularly onto the surface and the photochromic cores are observed as 3D protrusions under UV radiation.[38,39] Bipyridine as an associated terminal group is widely studied for supramolecular self-assemblies[40–44] and coordination architectures.[45–49] We have demonstrated recently that the ditopic ligands of bpy-X-bpy (two bipyridine terminal units connected through different fluorene[50] or biEdot[51] central spacers) can get organized on the metal surfaces and be directly visualized by STM.[52–55] These systems possess the capability of molecular *cis–trans*-isomerisation by protonation at the bipyridine terminals. Therefore, multi-scale phase transitions of the surface organizations and intermolecular interactions have been observed.[3,50,51,56,57]

In this work, a new ditopic ligand, which combines two terminal bipyridine units with a central azobenzene bridge (bpy-azo-bpy), was investigated. The bpy-azo-bpy self-organizations on the surface and their changes as a result of molecular isomerisation were studied and compared with those formerly observed in the bpy-X-bpy series. In doing so, we wish to see: (i) if bpy-azo-bpy ligands can self-organize on the surface and if their organizations switch by protonation (ii) if the

[a]*Université de Paris, ITODYS, CNRS, UMR 7086, 15 rue J-A de Baïf, F-75013 Paris, France. E-mail: Sun.xiaonan@univ-paris-diderot.fr*
[b]*Université Lyon, ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie, F69342 Lyon, France*
† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9nr06350a

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Published on 14 November 2019. Downloaded by Université de Paris on 1/6/2021 6:01:16 PM.

photochromic properties of the azo central units can be observed, and thus, the switch related conformers become planar on the surface or not (iii) if the new bpy-azo-bpy system shows novel multi-switchable properties by using different inputs.

Experimental

Materials and methods

All chemicals and solvents were used as received. The 4-(4-amino)phenyl-2,2′-bipyridine ligand was prepared by following the literature procedure.[58] The reactions were monitored by thin-layer chromatography (TLC silica gel 60 F254). Column chromatography was performed using silica gel (40–63 μm) and the eluent mixtures were reported in volume ratio (v/v). The ^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AC400 spectrometer. The ^{1}H and ^{13}C chemical shifts were reported in parts per million (ppm) and referenced to the residual non-deuterated solvent peak.

Synthetic procedures

bpy-azo-bpy. A solution of 4-(4-amino)phenyl-2,2′-bipyridine (100 mg, 0.40 mmol) was diluted in 3 mL of a 4 : 1 mixture of DMSO : EtOH and *t*BuOK (81 mg, 0.81 mmol) was added. Then, oxygen was bubbled through the solution for four hours. The precipitate was filtered and washed with methanol and diethyl ether.[59] The resulting solid was then purified by silica gel chromatography with elution by 95 : 5 DCM : EtOH to afford an orange solid; yield, 15% (15 mg).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.72–8.67 (6H, m, CH Arom), 8.41 (2H, d, J = 8.0 Hz, CH Arom), 8.03 (4H, d, J = 8.3 Hz, CH Arom), 7.89 (4H, d, J = 8.3 Hz, CH Arom), 7.80 (2H, t, J = 8.0 Hz, CH Arom), 7.56 (2H, d, J = 3.8 Hz, CH Arom), 7.30 (2H, m, CH Arom); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 153.1, 150.0, 149.4, 141.4, 137.2, 134.4, 128.3, 124.2, 123.9, 121.8, 121.5, 119.2; HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H] + calcd for $C_{32}H_{23}N_6$ 491.1979; found 491.1971.

STM. Solutions of bpy-azo-bpy were prepared in different solvents such as 1-phenyloctane (Aldrich), 1-octanol, and 1-heptanoic acid with a concentration of around 10^{-4} mol L^{-1}. A drop of these solutions was deposited on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG from Goodfellow) substrate. STM imaging of the samples was performed at the liquid–solid interface by a SPM Nanoscope V (Veeco, Bruker) scanning tunnelling microscope. Cut Pt/Ir tips were used to obtain constant current images at room temperature with a biased voltage applied to the sample. The STM images were processed and analysed using the FabViewer application.[60]

UV-Vis. The UV-Vis absorption spectra of the solution were acquired using a Varian Cary 500 device with tungsten and deuterium lamps, a monochromator and a PbS detector. The solution spectra were obtained by measuring the absorption of bpy-azo-bpy in DMF (2×10^{-5} M) and in 1-heptanoic acid (1×10^{-5} M) in a quartz cell with a path length of 1 cm. Pure DMF and 1-heptanoic acid were used as the reference solutions.

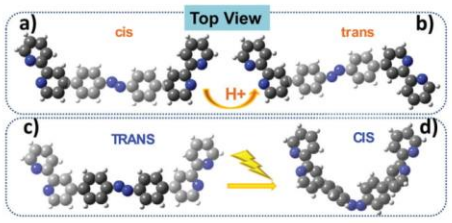
Photo irradiation of the sample was carried out with a 150 W Mercury-Xenon Arc Lamp using filters centred at 365 nm and 435 nm (with a bandwidth of 50 nm) for UV and visible light, respectively. The samples were analysed immediately after subjecting to a cycle of irradiation of UV or Visible light for ten minutes.

Results and discussion

A series of bpy-X-bpy molecules have been designed with two bipyridine terminal units connected through a central spacer. The central spacer can be varied in order to impart different functionalities to the molecules.

A novel molecule **bpy-azo-bpy** is studied here, containing the same terminal bipyridine units as the bpy-X-bpy series but it incorporates an azobenzene unit as the central spacer (noted as "-azo-" in the text). The reason for incorporating azobenzene is that it is a well-known photochromic core, which has been widely studied for smart surfaces.[61,62] The **bpy-azo-bpy** molecules can adopt different conformations: (i) the system can be either in a *cis*- or a *trans*-like conformation, depending on the relative orientation of the two terminal bipyridine units (Scheme 1a and b). The different conformers are defined as *cis* or *trans* in the following. (ii) The central azobenzene units have an extra possibility of adopting either a *TRANS* or a *CIS* configuration. Switching upon light irradiation between these two configurations is clearly observed in the solution (Scheme 1c and d). The different configurations are here defined as *CIS* or *TRANS* to distinguish from the bipyridine conformers. The *TRANS* configuration is considered to be the more stable, initial state whereas the *CIS* configuration is generated by UV light irradiation, as found in solution (Fig. S5†) or observed in UHV.

The ditopic ligand bpy-azo-bpy has been synthesized in its *trans* configuration by the reaction of 4-(4-amino)phenyl-2,2′-bipyridine with potassium *tert*-butoxide in a dimethyl sulfoxide/ethanol mixture. The molecules are expected to be photo switchable reversibly in solutions (non-acidic and acidic conditions), at wave lengths centred at 365 nm/435 nm, which



Scheme 1 Calculated conformers of bpy-azo-bpy from AM1: (a) *cis* and (b) *trans* conformations of the two terminal pyridine units, (c) *TRANS* and (d) *CIS* conformations of the two central azo units.[50]

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Published on 14 November 2019. Downloaded by Université de Paris on 1/6/2021 6:01:16 PM.

have been proved by UV-vis spectroscopy (Fig. S5a, bin ESI†). The molecules in a non-acidic solution were allowed to self-assemble by drop deposition onto a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) interface at room temperature. The STM overview image[60] as shown in Fig. 1a reveals highly ordered supramolecular two-dimensional stripe architecture at the 1-octanol/HOPG interface. A single **bpy-azo-bpy** molecule on resolution exhibits a *cis* conformation (Fig. 1a and b) implied by the orientation[50,51] of the two terminal bipyridine units, whereas the central azobenzene cores are in the planar *TRANS* conformation (Fig. 1b). Previous study on the bpy-X-bpy model systems[50,51] has proved that the ditopic ligands always show *cis* conformations under non-acidic conditions, which supports the STM results obtained for bpy-azo-bpy molecules. The unit cell of this network is a parallelogram with the cell constants of 3.5 nm (a) and 1.2 nm (b) making an angle of around 80°, as indicated by the red lines in Fig. 1b.

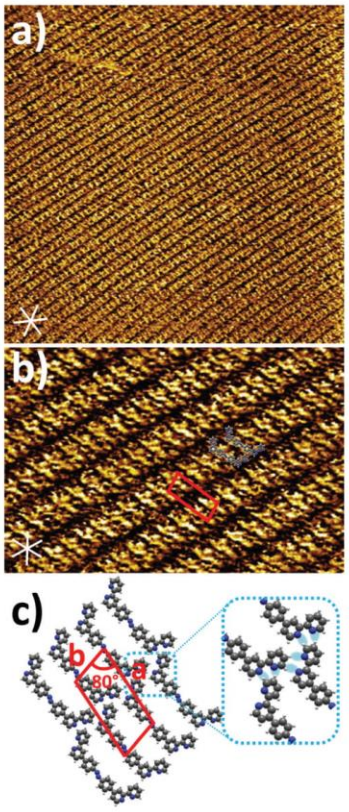


Fig. 1 STM images of *cis*-**bpy-azo-bpy** structure at 1-octanol/HOPG interface, I_t = 45–50 pA, U_s = −0.4 V: (a) large-scale STM image, 100 × 100 nm^2, (b) high-resolution STM image, 30 × 20 nm^2, (c) proposed model of the stripe structure.

We propose a molecular model of the *cis–TRANS* conformer, where a maximum number of hydrogen bonds between the bipyridines are formed by adjusting the nitrogen positions in the various moieties of the molecules (Fig. 1c). The *cis–TRANS* isomer forms intermolecular N···H–C hydrogen bonds with adjacent molecules from the neighbouring stripes at the two bipyridine terminals. Each bipyridine unit interacts with two adjacent molecules *via* four N···H–C hydrogen bonds, as indicated by the blue shading (right inset of Fig. 1c). The intermolecular hydrogen bonds together with the molecule–substrate van der Waals interactions stabilize the molecules in parallel stripes. There is no direct intermolecular interaction between the central parts of the adjacent molecules inside one stripe.

A different zig-zag organization (Fig. 2a) is formed at the 1-heptanoic acid/HOPG interface where the molecules are protonated due to the presence of H^+ ions. The green dashed line marks a domain boundary. It behaves as a 2D mirror where the two neighbouring domains exhibit surface-confined 2D chirality. The high-resolution STM image (Fig. 2b) indicates that the zig-zag arrangement is generated by the modification of the relative orientation from the bipyridine terminals. The two bipyridine entities inside each molecule are now oriented in opposite directions to the central azo spacer. The molecule appears as a "Z" shape under STM giving the molecule a *trans*-like conformation at its bipyridine sides (Fig. 2b). The *trans–TRANS* molecules self-assemble side-by-side in a parallel fashion forming 2D zig-zag organizations on the surface. The unit cell of the network has the shape of a parallelogram with constants of 3.5 nm (a) and 1.2 nm (b) making an angle of around 65° (green lines in Fig. 2b).

A molecular model is proposed in Fig. 2c. The adjacent *trans–TRANS* isomers are stabilized side-by-side through quadruple N···H–N hydrogen bonds around the protonated pyridine moieties, as indicated in the blue dashed circles in Fig. 2c. The hydrogens involved in the N···H–N bonds come from the acidic solvents, as we have observed previously.[50,51]

Protonation changes the interaction between adjacent bipyridine units. It is worthwhile to notice from both the linear stripe and the zig-zag organizations that the central azobenzene units are in the *TRANS* conformation, despite the *cis–trans* isomeric switches at the bipyridine sides. In both the structures, the central *TRANS* azobenzene units are unaffected and remain free from intermolecular interactions.

The **bpy-azo-bpy** molecule can switch between *cis* or *trans* isomers at the bipyridine terminal groups with the help of protonation as the other bpy-X-bpy molecules. It is interesting to note that the lattice parameter '*b*' is about 1.2 nm for both the *cis* and *trans* bpy-azo-bpy organizations. Moreover, the *b* value is the same as that of the previously studied organization,[51] that is, the ditopic bipyridine terminal units connected through a phenyl-biEDOT-phenyl spacer (noted "**bpy-PE$_2$P-bpy**" in the following).

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Published on 14 November 2019. Downloaded by Université de Paris on 1/6/2021 6:01:16 PM.

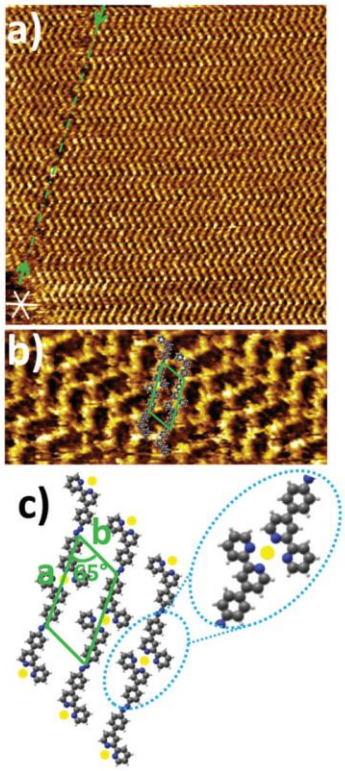


Fig. 2 STM images of *trans*-**bpy-azo-bpy** structure at 1-heptanoic acid/HOPG interface: I_t = 12–20 pA, U_s = −0.45 to −0.5 V. (a) Large-scale STM image 43 × 43 nm^2, (b) high-resolution STM image, 20 × 8 nm^2. (c) Proposed model of *trans*-**bpy-azo-bpy** zig-zag structure; protons in gold.

This strongly suggests that the inter-chain separation between the two adjacent molecules is independent of the central units, and is in fact fixed by the terminal bipyridine–bipyridine interaction. In contrary to the strong EDOT–EDOT interaction in **bpy-PE$_2$P-bpy**, the *b* value of 1.2 nm in **bpy-azo-bpy** allows us to estimate that the lateral separation of the adjacent azobenzene units is large enough to ensure that there are no possible intermolecular azobenzene–azobenzene interactions (Fig. 1c and 2c). The azobenzene central units involved for photochromic properties are excluded from the intermolecular interactions, so as to avoid the quenching effect.[27,28]

In this respect, STM was employed to record the variation before and after UV irradiation on both the *cis–TRANS* and the *trans–TRANS* self-assemblies. The STM overview image (Fig. 3a) before UV irradiation shows that the *trans–TRANS* zig-zag self-assembly is a perfectly flat organization on the surface, meaning that the central azobenzene units are planar and are 100% in the *TRANS* conformation. After 15 min of illumination at a wavelength of 365 nm, numerous localized bright spots were clearly visible, and the surface structure in Fig. 3b appeared to be in clear contrast to the planar organization in Fig. 3a.

High-resolution STM images (Fig. 3c) show that the UV light causes *TRANS–CIS* isomerization of the individual molecules. Each of the three bright spots, marked by green arrow, has the size of about half a molecule and are switched to the *CIS* azobenzene configuration, whereas the rest of the bpy-**azo**-bpy molecules remain dark in the *TRANS* configuration. STM line profile analysis (Fig. 3d) determines that the bright spots are 3D protrusions with heights around 0.4 nm higher than the planar *TRANS* organization. Interestingly, one or a few neighbouring molecules were observed to switch simultaneously from their *TRANS* to *CIS* states. Once a single bpy-**azo**-bpy molecule is switched to its *CIS* conformation, one of the bipyridine terminal groups is no longer bonded with the neighbouring molecules. The quenching effect is avoided and it is easier for these molecules to get switched to the *CIS* states. The bpy-azo-bpy *cis* molecules are observed at the 1-octanol/HOPG interface and have been observed to switch to the *CIS* states as shown in Fig. SI3.† A *TRANS–CIS* isomerization at the azobenzene units is evidenced. The *TRANS* bpy-**azo**-bpy isomers are planar molecules for both the bipyridine related *cis* and *trans* conformers (Fig. 3a and ESI†). On the contrary, the *CIS* ones show 3D geometry bending upward at the azobenzene threshold so that one of the two bipyridines protrudes out of the surface plane. The side-view models of the *TRANS* and *CIS* isomers are proposed with their calculated heights (Fig. 3d). The STM-recorded bright 3D spots and dark 2D self-assemblies correspond reasonably to the *CIS–TRANS* conformational switches as observed by UV radiation.

A few hours later or by visible light irradiation centred at 435 nm, the bright protrusions from the *CIS* conformers are no longer visible, meaning that they have all been switched back to their initial *TRANS* states. Overall, the *CIS*-to-*TRANS* isomerization is a reversible reaction at the liquid/HOPG interface.[37]

The *TRANS–CIS* isomerization cannot occur only with individual molecules. After 30 min of UV radiation, we observe bright boundaries[63] between the neighbouring molecular domains (Fig. 4a and ESI†). The molecular self-assemblies from the two differently oriented domains appear darker than the molecules located at the boundary. These molecules have absorbed photons at around 365 nm and have switched to the 3D *CIS* conformations. It is reasonable that the boundary molecules are preferred for the photon switching because each one of them is only bonded with one bipyridine terminal whereas the molecules within the domains are bonded with both the bipyridine terminals through hydrogen bonds. This indicates that the intermolecular hydrogen bonds have an obvious quenching effect blocking the photochromic azo-

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

View Article Online

Published on 14 November 2019. Downloaded by Université de Paris on 1/6/2021 6:01:16 PM.

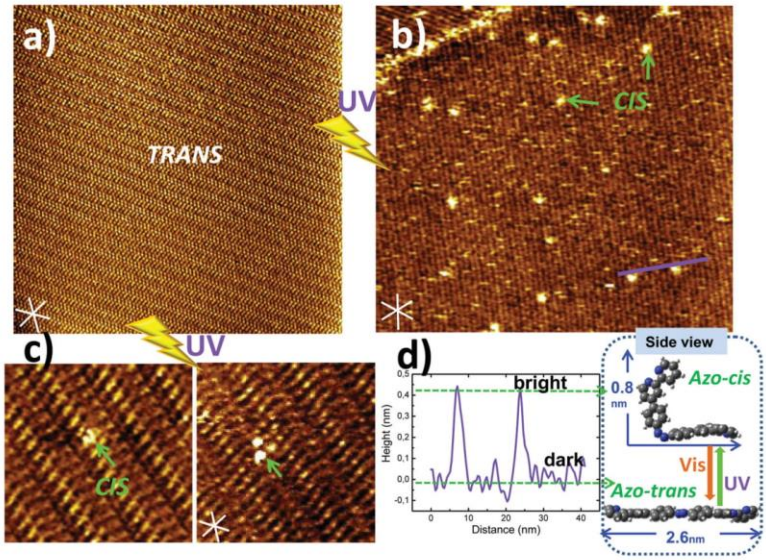


Fig. 3 STM images of bpy-**azo**-bpy molecules at 1-heptanoic acid/HOPG interface: (a) large-scale STM image before UV irradiation 100 × 100 nm^2, I_t = 24 pA, U_s = −0.5 V. (b) Large-scale STM image after UV irradiation, 136 × 133 nm^2, I_t = 22 pA, U_s = −0.55 V. (c) High-resolution images 15 × 15 and 17 × 17 nm^2, I_t = 30 pA, U_s = −0.45 V. (d) Profile along the purple line from (b) and the side-view models of *CIS* and *TRANS* molecules.

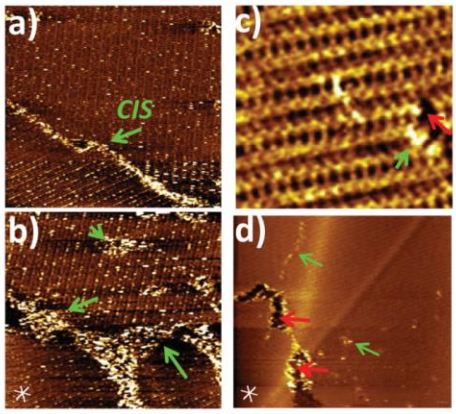


Fig. 4 STM images I_t = 20–25 pA, U_s = −450 mV: (a and b) bpy-azo-bpy *TRANS*-to-*CIS* isomerisation at the domain boundaries after 30 min of UV radiation, 100 × 94 nm^2, 100 × 91 nm^2, (c and d) isomerisation-generated local molecule desorption. 18 × 18 nm^2, 250 × 240 nm^2.

benzene switch, as was observed with the individual switches in Fig. 3c. To our surprise, a small bright domain, mostly consisting of 3D *CIS* conformers, was stabilized among the surrounding *TRANS* organizations. The *CIS* molecules are mostly stabilized at only one bipyridine terminal through hydrogen bonds. Molecule–substrate interactions are hence playing a non-negligible role in the adsorption at HOPG surfaces. The bright domains are very small and are rather rarely observed. The surface adsorption of the 3D *CIS* conformers is less stable than that of the flat *TRANS* ones, where the latter is involved in more hydrogen bonds as well as stronger molecule–substrate interactions.

Molecular desorption is especially observed after the *in situ* exposure to long UV radiations under STM (45 to 60 min). Individual molecule desorption is marked by the red arrow in the high-resolution STM image in Fig. 4c, where the surrounding molecules are all in the *CIS* state (green arrow in Fig. 4c). The central *CIS* molecule, to which the hydrogen bonds from the surrounding molecules are all broken by photo switching, cannot stabilize through a mere interaction with the substrate, and thus, get desorbed from the surface (Fig. 4c and ESI†). More typically, all molecular domains were observed to cleave away (red arrow in Fig. 4d) and the domain edges appear brighter where the *CIS* conformers accumulate, the same as observed for the bright domain boundaries in Fig. 4a. The desorption of the *CIS* molecules, which are generated from the

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Published on 14 November 2019. Downloaded by Université de Paris on 1/6/2021 6:01:16 PM.

in situ light irradiation as observed under STM, is a direct proof of the on surface *TRANS–CIS* switching.

Overall, the bpy-azo-bpy molecules exist with four different isomers, which can be switched under well-defined external conditions: (i) *cis–TRANS* at non-acidic liquid/HOPG interface, (ii) *trans–TRANS* at acidic liquid/HOPG interface, (iii) *cis–CIS* at non-acidic liquid/HOPG interface under UV radiation, (iv) *trans–CIS* at acidic liquid/HOPG interface under UV radiation. The *cis–trans* switch is non-reversible due to the limitations of experimental conditions under STM. The *TRANS–CIS* switch is reversible and it has been demonstrated as an on-surface reaction at the solid–liquid interface.

Conclusions

We demonstrate a model system of bpy-azo-bpy molecules, which can self-assemble at variable solid–liquid interfaces. The molecules can exhibit a *cis–trans* isomerization generated by protonation at their bipyridine ends where the central azobenzene units maintain their intimal *TRANS* states. Both the *cis* (1-octanol/HOPG interface) and *trans* isomers (1-heptanoic acid/HOPG interface) are observed at a molecular scale, reversibly switching between their planar *TRANS* and 3D *CIS* states at the azobenzene central units upon light irradiation. The 3D *CIS* conformers are observed to protrude out of the surface plane, higher than the planar *TRANS* ones. The bpy-azo-bpy molecule is a multi-functional system where the molecules can be switched specifically and under good control from *cis–trans* (at the bipyridine groups) and between *CIS* and *TRANS* (at the azobenzene units) by tuning the external pH value or by light stimulus.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

ANR (France ANR-15-CE09 0001-01) is gratefully acknowledged for its financial support in this work. The authors thank Dr J. S. Lomas for the scientific discussion and editing the text.

Notes and references

1 H. Nie, J. L. Self, A. S. Kuenstler, R. C. Hayward and J. Read de Alaniz, *Adv. Opt. Mater.*, 2019, **1900224**, 1–21.
2 A. S. Klymchenko, S. Furukawa, K. Müllen, M. Van Der Auweraer and S. De Feyter, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 791–795.
3 J. A. A. W. Elemans, S. Lei and S. De Feyter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 7298–7333.
4 A. Ciesielski and P. Samorì, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1397–1410.
5 D. Taherinia and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 6442–6449.
6 S. L. Broman and M. B. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 21172–21182.
7 V. Balzani and A. Credi, *Chem. Rec.*, 2001, **1**, 422–435.
8 J. Boelke and S. Hecht, *Adv. Opt. Mater.*, 2019, **1900404**, 1–14.
9 H. I. Arramel, T. C. Pijper, T. Kudernac, N. Katsonis, M. Van Der Maas, B. L. Feringa and B. J. Van Wees, *Nanoscale*, 2013, **5**, 9277–9282.
10 V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood and J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. A.*, 2006, **103**, 1178–1183.
11 M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12174–12277.
12 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafolet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli and G. Royal, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 455–467.
13 A. Bakkar, S. Cobo, F. Lafolet, D. Roldan, M. Jacquet, C. Bucher, G. Royal and E. Saint-Aman, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 13700–13708.
14 A. Bakkar, F. Lafolet, D. Roldan, E. Puyoo, D. Jouvenot, G. Royal, E. Saint-Aman and S. Cobo, *Nanoscale*, 2018, **10**, 5436–5441.
15 A. Perrier, F. Maurel and D. Jacquemin, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1173–1182.
16 A. Perrier, F. Maurel and D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 9193–9203.
17 M. Baroncini, G. Ragazzon, S. Silvi, M. Venturi and A. Credi, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 537–545.
18 D. Bléger, A. Ciesielski, P. Samorì and S. Hecht, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 14256–14260.
19 Y. Zhao, S. Ippolito and P. Samorì, *Adv. Opt. Mater.*, 2019, **1900286**, 1–25.
20 I. C.-Y. Hou, V. Diez-Cabanes, A. Galanti, M. Valášek, M. Mayor, J. Cornil, A. Narita, P. Samorì and K. Müllen, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 6979–6985.
21 A. Galanti, J. Santoro, R. Mannancherry, Q. Duez, V. Diez-Cabanes, M. Valášek, J. De Winter, J. Cornil, P. Gerbaux, M. Mayor and P. Samorì, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 9273–9283.
22 P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Rücker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveettil, K. Müllen and F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19636–19641.
23 K. Tahara, K. Inukai, J. Adisoejoso, H. Yamaga, T. Balandina, M. O. Blunt, S. De Feyter and Y. Tobe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8373–8376.
24 D. Riedel, M. Cranney, M. Martin, R. Guillory, G. Dujardin, M. Dubois and P. Sonnet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5414–5423.
25 L. Y. Liao, Y. B. Li, X. M. Zhang, Y. F. Geng, J. Y. Zhang, J. L. Xie, Q. D. Zeng and C. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 15963–15969.
26 C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht and L. Grill, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 649–653.
27 Q. Sun, C. Zhang, L. Wang, Z. Li, A. Hu, Q. Tan and W. Xu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1728–1730.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

View Article Online

Published on 14 November 2019. Downloaded by Université de Paris on 1/6/2021 6:01:16 PM.

28 M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K. H. Rieder, F. Moresco and L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14446–14447.

29 M. Alemani, S. Selvanathan, F. Ample, M. V. Peters, K. H. Rieder, F. Moresco, C. Joachim, S. Hecht and L. Grill, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 10509–10514.

30 B. Y. Choi, S. J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm and Y. Kuk, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 1–4.

31 M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie and M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 1–4.

32 J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K. H. Rieder and K. Morgenstern, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 603–606.

33 E. Kazuma, M. Han, J. Jung, J. Oh, T. Seki and Y. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 4239–4243.

34 J. Mielke, F. Leyssner, M. Koch, S. Meyer, Y. Luo, S. Selvanathan, R. Haag, P. Tegeder and L. Grill, *ACS Nano*, 2011, **5**, 2090–2097.

35 Y. Wang, X. Ge, G. Schull, R. Berndt, H. Tang, C. Bornholdt, F. Koehler and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1196–1197.

36 C. Lotze, Y. Luo, M. Corso, K. J. Franke, R. Haag and J. I. Pascual, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 394016.

37 M. El Garah, E. Borré, A. Ciesielski, A. Dianat, R. Gutierrez, G. Cuniberti, S. Bellemin-Laponnaz, M. Mauro and P. Samorì, *Small*, 2017, **13**, 1–9.

38 G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hanisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi and P. Samori, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. A.*, 2007, **104**, 9937–9942.

39 S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto and H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 16430–16433.

40 Y. Kervella, E. Shilova, S. Latil, B. Jousselme and F. Silly, *Langmuir*, 2015, **31**, 13420–13425.

41 M. Mura and F. Silly, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 27125–27130.

42 D. Peyrot and F. Silly, *ACS Nano*, 2016, **10**, 5490–5498.

43 S. De Feyter and F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 139–150.

44 J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux and K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1230–1234.

45 P. Frère, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Delaunay, P. Richomme, J.-L. Sauvajol, J. Orduna, J. Garin and J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 7254–7265.

46 V. Stockhausen, G. Trippé-Allard, N. Van Quynh, J. Ghilane and J. C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 19218–19227.

47 X. Sun, X. Yao, F. Lafolet, G. Lemercier and J.-C. Lacroix, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**, 4164–4169.

48 S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth and K. Kern, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 229–233.

49 S. Vijayaraghavan, D. Ecija, W. Auwärter, S. Joshi, K. Seufert, M. Drach, D. Nieckarz, P. Szabelski, C. Aurisicchio, D. Bonifazi and J. V. Barth, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 14143–14150.

50 X. Sun, F. Lafolet, G. Lemercier, F. Maurel and J. C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 20925–20930.

51 X. Sun, D. Frath, F. Lafolet and J.-C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 22760–22766.

52 T. Chen, Q. Chen, X. Zhang, D. Wang and L. J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5598–5599.

53 N. Maeda, T. Hirose and K. Matsuda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 2371–2375.

54 D. Frath, S. Yokoyama, T. Hirose and K. Matsuda, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2018, **34**, 29–40.

55 X. Sun, F. Silly, F. Maurel and C. Dong, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 42LT01.

56 J. V. Barth, G. Costantini and K. Kern, *Nature*, 2005, **437**, 671–679.

57 M. O. Blunt, J. Adisoejoso, K. Tahara, K. Katayama, M. Van Der Auweraer, Y. Tobe and S. De Feyter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 12068–12075.

58 Q. Van Nguyen, F. Lafolet, P. Martin and J. C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 29069–29074.

59 T. Yutaka, M. Kurihara and H. Nishihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 2007, **343**, 193–198.

60 F. Silly, *J. Microsc.*, 2009, **236**, 211–218.

61 C. S. Chen, X. D. Xu, S. Y. Li, R. X. Zhuo and X. Z. Zhang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 6270–6274.

62 R. D. Mukhopadhyay, V. K. Praveen and A. Ajayaghosh, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 572–576.

63 X. Sun and F. Silly, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 2228–2231.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

JACS
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
pubs.acs.org/JACS
Communication

Highly Efficient Photoswitch in Diarylethene-Based Molecular Junctions

Imen Hnid, Denis Frath, Frederic Lafolet, Xiaonan Sun, and Jean-Christophe Lacroix*

Cite This: J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7732−7736
Read Online
ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Thin layers of diarylethene oligomers (oligo(DAE)) were deposited by electrochemical reduction of a diazonium salt on glassy carbon and gold electrodes. The layers were fully characterized using electrochemistry, XPS, and AFM, and switching between open and closed forms using light was evidenced. Solid-state molecular junctions (MJs), in which a C-AFM tip is used as the top contact, were fabricated with total layer thicknesses fixed at 2−3 nm and 8−9 nm, i.e. below and above the direct tunneling limit. DAE was then photoswitched between its open and closed forms. Oligo(DAE) MJs using the open form of DAE are highly resistive while those with DAE in the closed form are more conductive. ON/OFF ratios of 2−3 and 200−400 were obtained for 3-nm- and 9-nm-thick DAE MJs, respectively.

Downloaded via BIU SANTE on January 6, 2021 at 18:00:50 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

Nanoelectronics is based on switching devices, and molecular electronics have tried to use various active molecules to develop resistive switches. Some approaches are based on redox-active molecules[1−9] while others are based on photoactive systems,[10−17] with few studies combining the two properties.[18−22] In this context, photochromic molecules, i.e. molecules with two different forms (open/nonconjugated and closed/conjugated), which can be interconverted by light irradiation, have been widely used and incorporated into single-molecule and large-area Molecular Junctions (MJs).[23,24] Most studies are devoted to monolayers or single-molecule-based MJs where the dominant transport mechanism is direct tunneling. In these systems the reported ON/OFF ratio or reversibility is not as good as expected. Gold electrodes quench the excited state of the molecules and prevents reversibility.[25−27] In other studies, ON/OFF ratios are mostly below 100,[13,14,28,29] and it is only recently that a high ON/OFF ratio[30] with good reversibility was reported, using a strategy that decouples the active unit from the electrode.[31] MJs incorporating photochrome-based layers about 5-nm-thick show reversibility, but the ON/OFF ratios are disappointingly below 10 despite the fact that the main transport regime is hopping[32] and allows a stronger molecular signature on transport.[33−37]

In this work, we prepare MJs using molecular layers based on photochromic diarylethene oligomers, grafted by diazonium salt electroreduction, and compare ON/OFF ratios for two different layer thicknesses corresponding to different transport regimes. It is found that both layers can be reversibly switched and that low ON/OFF ratios (2−3) are observed in the direct tunneling regime while ON/OFF ratios above 200 can be reproducibly obtained in the hopping regime.

Perfluoro-1,2-bis(2-(4-aminophenyl)-5-methylthien-4-yl)-cyclopentene was synthesized by a known procedure[26] (Figure 1a). This molecule incorporates a photochromic core and bears two aniline groups (DAE-($C_6H_4NH_2$)$_2$). In solution, as expected, photocyclization requires UV light (365 nm), and photoreversion occurs with visible light (435 nm) (see Supporting Information (SI) Figure S1). The aniline groups were used for in situ diazonium generation and layer deposition (Figure 1b).[38−42] This process is known to generate aromatic oligomers.[38−40,42−47] Such layers, referred to as oligo(DAE)$_{xnm}$, where x is the thickness in nm, were grafted onto a bare gold electrode, and a C-AFM (Conducting-Atomic Force Microscopy) tip was used as the top electrode to complete the MJ (Figure 1c).

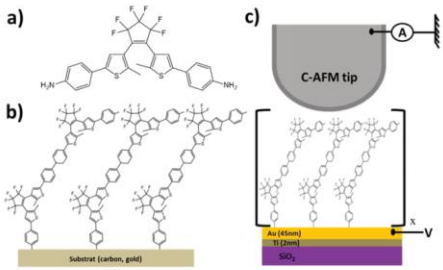


Figure 1. Scheme of (a) DAE-($C_6H_4NH_2$)$_2$. (b) Idealized layer obtained after electroreduction of the corresponding diazonium salt. Note that the DAE units in the layer are not as organized as depicted in this ideal representation. (c) SiO_2/$Ti_{2\ nm}$/$Au_{45\ nm}$/oligo(DAE)$_{xnm}$/C-AFM tip MJ; x is the layer thickness.

Received: January 31, 2020
Published: April 12, 2020



ACS Publications © 2020 American Chemical Society

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c01213
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7732−7736

The electrochemical behavior of DAE-$(C_6H_4NH_2)_2$ was investigated by cyclic voltammetry (CV). Glassy carbon (GC) electrodes were immersed in an acetonitrile (ACN) solution containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6^-$) and 0.5 mM of DAE-$(C_6H_4NH_2)_2$ in its open or closed form. Figure 2a shows the CV in the positive potential

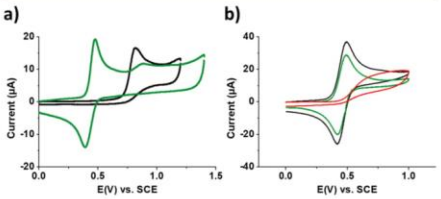
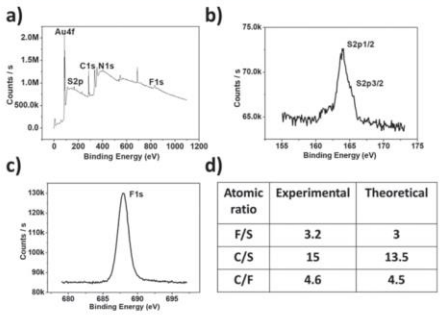


Figure 2. (a) CVs of DAE-$(C_6H_4NH_2)_2$ (black) open and (green) closed form in oxidation range. (b) Ferrocene electrochemical responses (5 mM in ACN) on bare (black) and diarylethene-modified carbon electrodes before (red) and after (green) UV irradiation. Supporting electrolyte: 0.1 M $TBAPF_6^-$; scan rate 0.1 $V{\cdot}s^{-1}$, 16 CV scans were used for grafting.

range. For the open form, it displays one irreversible redox signal at 0.81 V/SCE which can be attributed to the oxidation of the aromatic amine (black). The CV of the closed form shows two peaks, one reversible at 0.47 V/SCE and a second irreversible peak at 0.87 V/SCE (green). The first peak is associated with the oxidation of the closed DAE core, and the second is related to the oxidation of the amine. These results are similar to those reported in the literature and indicate that the HOMO of the closed form of DAE is close to −5.6 eV while that of the open form is much lower as calculated previously.[30]

Then we grafted oligo(DAE) onto GC or gold electrodes. Details on the electrochemical conditions are given in Figure S2 which shows the CV of the reduction of the diazonium salt of DAE in the open form. It displays, on carbon, an irreversible cathodic wave centered at −0.13 V/SCE, attributed to the reduction of the diazonium cation. During subsequent cycles, it progressively decreases. A similar behavior is observed on the gold electrode (Figure S2b). This behavior is common for the electroreduction of diazonium salts and indicates that an insulating organic layer has been deposited on the substrate. The electroactivity of the DAE-modified electrode was studied in the presence of ferrocene or decamethylferrocene redox probes before and after UV irradiation (see SI for irradiation conditions). Compared to the bare electrode (Figure 2b, black), the CV of ferrocene (Figure 2b, red) and decamethylferrocene (Figure S3, red) on the DAE-open (DAE-o)-modified electrode does not show a reversible signal at the potential where they are usually oxidized. The layer formed on the electrode prevents the oxidation of the probes, and the probe signals are partially blocked, with irreversible signal characterized by a ΔEp above 600 mV. After UV irradiation, ferrocene and decamethylferrocene show reversible signals (Figure 2b, green and Figure S3 green) very close to that observed on a bare electrode (reversible signal with ΔEp close to 60 mV). This indicates that some closed DAE units (DAE-c) have been generated on the surface by irradiation. Such units can act as electron relays and generate nanopores in the initial layer, allowing ferrocene and decamethylferrocene to be reversibly oxidized. The number of DAE units undergoing this switch is unknown, but the number of nanopores is high enough for the layer to become partially transparent toward ferrocene and decamethylferrocene. Note also that when the layer is further irradiated using visible light, the decamethylferrocene signal is blocked showing that the photoswitch is reversible (see Figure S3 red).

To characterize the layers by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), gold electrodes were modified by oligo(DAE) (Figure 3a, b, and c). Peaks corresponding to fluorine, carbon,



Atomic ratio	Experimental	Theoretical
F/S	3.2	3
C/S	15	13.5
C/F	4.6	4.5

Figure 3. Characterization of oligo(DAE)-modified gold surface (thickness 8 nm): (a) Survey XPS. (b) High-resolution S 2p XPS spectrum. (c) High-resolution F 1s XPS spectrum. (d) Atomic ratio calculated from experimental data and theory.

gold, and sulfur are seen (Figure 3a). The gold peaks are still observable, suggesting that the layer is less than 10-nm-thick. The high-resolution spectrum of S 2p shows the typical double peaks S 2p1/2 and S 2p3/2 at 164.6 and 165.2 eV attributed to the sulfur of the thiophene rings (Figure 3b). The high-resolution spectrum of F 1s displays a peak at 688.6 eV which corresponds to fluorine atoms of the DAE (Figure 3c). The high resolution spectrum of C 1s (Figure S4a) shows two main peaks at 285 and 290 eV attributed to aromatic carbon atoms and carbon atoms bonded to fluorine while the small N 1s peak at 400 eV (Figure S4b) confirms that no azo groups are detected in the film and that some unreacted amino groups may be involved as terminal groups of the layer. The atomic ratios obtained from the experimental XPS data and the theory are presented in Figure 3d. The calculated fluorine/sulfur ratio (F/S) is about 3.2, and the expected value is 3. The experimental (C/S) and (C/F) ratios are about 15 and 4.6, also in good agreement with the theoretical values of 13.5 and 4.5, respectively. These results further confirm that layers of oligo(DAE) are easily formed on gold by diazonium electroreduction.

We then grafted this molecule onto gold stripes (45 nm-thick on Si/SiO_2). Different layer thicknesses were generated and measured by AFM making scratches in the layer or measuring the cross sections of the modified and bare gold stripes. The thickness of the layer, deposited on gold, can be controlled by changing the deposition conditions (Table S1). Figure S5 shows one example of AFM statistical analysis in which we measured a thickness of 46 nm, and 49.1 nm for the bare and the DAE-modified electrodes, respectively. An average thickness of 3.1 nm is found. Other DAE-modified

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c01213
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7732−7736

electrodes with an average thickness of 8.6 nm were also fabricated (Figure S6). The roughness of the layers was estimated to be around 1 nm, which is close to the value for bare gold, ca. 0.8 (Figure S7).

A C-AFM tip was used as the top electrode to complete an MJ and to investigate the transport properties of both thin (3 nm) and thick (9 nm) diarylethene-based layers in the two photostationary states called OFF (nonirradiated layers, DAE-o) and ON (irradiated layers, DAE-c). Figure 4 displays the *IV* characteristics of the two MJs (more data in Figure S5). For both junctions, the measurements were first performed with layers deposited from a solution containing DAE in its open form (this corresponds to the OFF state). Then both junctions were switched to the ON state using UV irradiation at 365 nm, and the *IV* characteristics were determined again. By visible light irradiation at 435 nm, both junctions were switched back to the initial state and the measurements were repeated to test reversibility. For each junction, 200 to 500 *IV* traces were recorded at 5 to 15 different locations before and after irradiation.

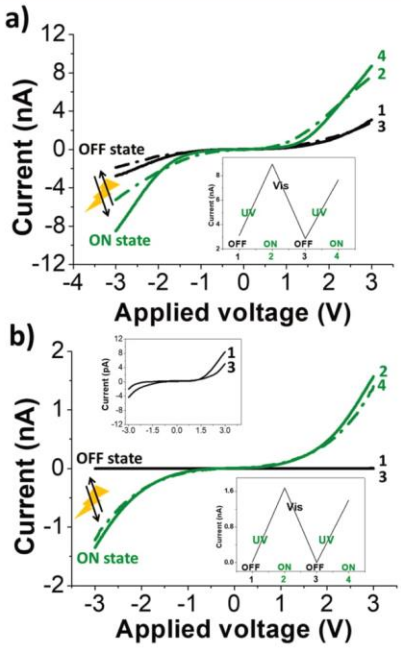


Figure 4. *IV* characteristics (black) before and (green) after UV irradiation of the following: (a) $DAE_{3\ nm}$; (b) $DAE_{9\ nm}$ junctions measured by C-AFM. Upper inset shows the zoom of the black curves in (b). Lower insets show reversibility.

Figure 4a compares the average *IV* curves of the $DAE_{3\ nm}$ MJs before (black) and after (green) UV irradiation. These curves show that the current depends on the isomerization state of the layer. The current reaches 3 nA at 3 V when the photochromic units are in their open form (curve #1) while that measured when the layer has been UV irradiated increases to about 8.5 nA at 3 V (curve #2) and returns to its original value after irradiation with visible light (curve #3). This process is reversible, as depicted in the inset of Figure 4a. The MJ can be switched reversibly between a high and a low resistive state with an ON/OFF ratio of 3. For a single-molecule junction, a theoretical ON/OFF ratio above 10^4 can be calculated, if we assume an attenuation factor of 9 nm^{-1} for the open form (nonconjugated system) and of 3 nm^{-1} for the closed form (conjugated system), if transport occurs by direct tunneling, where $J = J_0 \exp(-\beta d)$, and d is the layer thickness.[33,34] Only a few examples have been reported with ON/OFF ratios above 10 in this transport regime.[25,31] In the present case the small ON/OFF ratio is in line with many previous results[13,14,28,29,32] and can be attributed to partial quenching of the isomerization by the electrodes, to incomplete photoisomerization, which always occurs in multiphotochromic systems,[48] and to the fact that in the direct tunneling regime a small molecular signature on transport is observed in the strong coupling regime.[33−37]

Figure 4b shows the average *IV* curves of the $DAE_{9\ nm}$ MJ before (black) and after (green) UV irradiation. Figure S9 shows the same data in logJ versus V format for direct vizualisation of the ON/OFF ratio. These curves show that the current now strongly depends on the isomerization state of the layer and that in the OFF state it is much smaller than in the $DAE_{3\ nm}$ MJ (see upper inset in Figure 4b and Figure S9). The current is only 5 to 8 pA at 3 V when the layer consists of DAE oligomers mainly in their open form, while it reaches 1.6 to 1.8 nA at 3 V when the layer has been UV-irradiated. Again, the current returns to its original value after irradiation with visible light and the switch is reversible. An exciting result is that ON/OFF ratios between 200 and 400 are obtained thanks to the highly resistive behavior of the $DAE_{9\ nm}$ MJ in its OFF state. Comparison of the observed currents for $DAE_{9\ nm}$ and $DAE_{3\ nm}$ MJs, assuming $J = J_0 \exp(-\beta d)$, leads to effective attenuation factors of 1 nm^{-1} and 0.23 nm^{-1} for the ON and OFF photostationary states, respectively. These values are significantly lower than those for direct tunneling and clearly demonstrate that hopping is the dominant transport mechanism in $DAE_{9\ nm}$ MJs. ON/OFF ratios of 200−400 clearly indicate a strong molecular signature on transport and show that it is maximized when the layer thickness is above 5 nm and hopping prevails.

Thin layers of DAE oligomers have been deposited by electrochemical reduction of a diazonium salt on GC and gold electrodes. Switching between two different photostationary states using light was evidenced for modified electrodes and solid-state MJs. MJs with DAE layer thicknesses of 2−3 nm and 8−9 nm, i.e. below and above the direct tunneling limit, are very different and exhibit ON/OFF ratios of 2−3 and 200−400, respectively.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c01213.

UV−vis, electrochemical deposition, AFM and *IV* curve analysis (PDF)

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c01213
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7732−7736

electrodes with an average thickness of 8.6 nm were also fabricated (Figure S6). The roughness of the layers was estimated to be around 1 nm, which is close to the value for bare gold, ca. 0.8 (Figure S7).

A C-AFM tip was used as the top electrode to complete an MJ and to investigate the transport properties of both thin (3 nm) and thick (9 nm) diarylethene-based layers in the two photostationary states called OFF (nonirradiated layers, DAE-o) and ON (irradiated layers, DAE-c). Figure 4 displays the *IV* characteristics of the two MJs (more data in Figure S5). For both junctions, the measurements were first performed with layers deposited from a solution containing DAE in its open form (this corresponds to the OFF state). Then both junctions were switched to the ON state using UV irradiation at 365 nm, and the *IV* characteristics were determined again. By visible light irradiation at 435 nm, both junctions were switched back to the initial state and the measurements were repeated to test reversibility. For each junction, 200 to 500 *IV* traces were recorded at 5 to 15 different locations before and after irradiation.

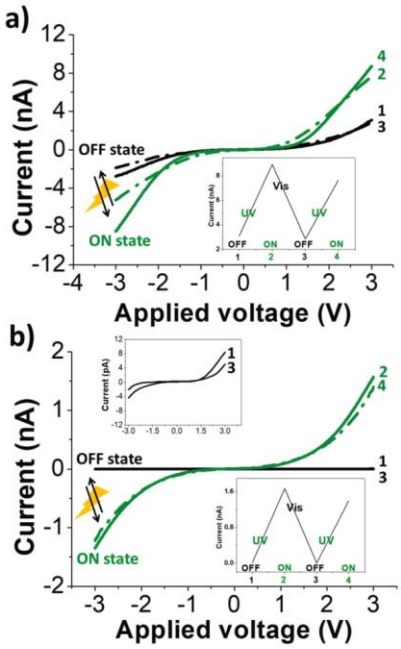


Figure 4. *IV* characteristics (black) before and (green) after UV irradiation of the following: (a) $DAE_{3\ nm}$; (b) $DAE_{9\ nm}$ junctions measured by C-AFM. Upper inset shows the zoom of the black curves in (b). Lower insets show reversibility.

Figure 4a compares the average *IV* curves of the $DAE_{3\ nm}$ MJs before (black) and after (green) UV irradiation. These curves show that the current depends on the isomerization state of the layer. The current reaches 3 nA at 3 V when the photochromic units are in their open form (curve #1) while that measured when the layer has been UV irradiated increases to about 8.5 nA at 3 V (curve #2) and returns to its original value after irradiation with visible light (curve #3). This process is reversible, as depicted in the inset of Figure 4a. The MJ can be switched reversibly between a high and a low resistive state with an ON/OFF ratio of 3. For a single-molecule junction, a theoretical ON/OFF ratio above 10^4 can be calculated, if we assume an attenuation factor of 9 nm^{-1} for the open form (nonconjugated system) and of 3 nm^{-1} for the closed form (conjugated system), if transport occurs by direct tunneling, where $J = J_0 \exp(-\beta d)$, and d is the layer thickness.[33,34] Only a few examples have been reported with ON/OFF ratios above 10 in this transport regime.[25,31] In the present case the small ON/OFF ratio is in line with many previous results[13,14,28,29,32] and can be attributed to partial quenching of the isomerization by the electrodes, to incomplete photoisomerization, which always occurs in multiphotochromic systems,[48] and to the fact that in the direct tunneling regime a small molecular signature on transport is observed in the strong coupling regime.[33−37]

Figure 4b shows the average *IV* curves of the $DAE_{9\ nm}$ MJ before (black) and after (green) UV irradiation. Figure S9 shows the same data in logJ versus V format for direct vizualisation of the ON/OFF ratio. These curves show that the current now strongly depends on the isomerization state of the layer and that in the OFF state it is much smaller than in the $DAE_{3\ nm}$ MJ (see upper inset in Figure 4b and Figure S9). The current is only 5 to 8 pA at 3 V when the layer consists of DAE oligomers mainly in their open form, while it reaches 1.6 to 1.8 nA at 3 V when the layer has been UV-irradiated. Again, the current returns to its original value after irradiation with visible light and the switch is reversible. An exciting result is that ON/OFF ratios between 200 and 400 are obtained thanks to the highly resistive behavior of the $DAE_{9\ nm}$ MJ in its OFF state. Comparison of the observed currents for $DAE_{9\ nm}$ and $DAE_{3\ nm}$ MJs, assuming $J = J_0 \exp(-\beta d)$, leads to effective attenuation factors of 1 nm^{-1} and 0.23 nm^{-1} for the ON and OFF photostationary states, respectively. These values are significantly lower than those for direct tunneling and clearly demonstrate that hopping is the dominant transport mechanism in $DAE_{9\ nm}$ MJs. ON/OFF ratios of 200−400 clearly indicate a strong molecular signature on transport and show that it is maximized when the layer thickness is above 5 nm and hopping prevails.

Thin layers of DAE oligomers have been deposited by electrochemical reduction of a diazonium salt on GC and gold electrodes. Switching between two different photostationary states using light was evidenced for modified electrodes and solid-state MJs. MJs with DAE layer thicknesses of 2−3 nm and 8−9 nm, i.e. below and above the direct tunneling limit, are very different and exhibit ON/OFF ratios of 2−3 and 200−400, respectively.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c01213.

UV−vis, electrochemical deposition, AFM and *IV* curve analysis (PDF)

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c01213
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7732−7736

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Jean-Christophe Lacroix − *Université de Paris, 75205 Paris Cedex 13, France;* orcid.org/0000-0002-7024-4452; Email: lacroix@univ-paris-diderot.fr

Authors

Imen Hnid − *Université de Paris, 75205 Paris Cedex 13, France;* orcid.org/0000-0002-4468-5334

Denis Frath − *Université de Paris, 75205 Paris Cedex 13, France;* orcid.org/0000-0001-6888-9377

Frederic Lafolet − *Université de Paris, 75205 Paris Cedex 13, France;* orcid.org/0000-0001-6313-2308

Xiaonan Sun − *Université de Paris, 75205 Paris Cedex 13, France;* orcid.org/0000-0003-4793-2027

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/jacs.0c01213

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The Agence Nationale de la Recherche ANR (France) is gratefully acknowledged for its financial support of this work (ANR-15-CE09 0001-01). We thank Dr. John Lomas for editing our manuscript.

REFERENCES

(1) Liao, J.; Agustsson, J. S.; Wu, S.; Schönenberger, C.; Calame, M.; Leroux, Y.; Mayor, M.; Jeannin, O.; Ran, Y. F.; Liu, S. X.; et al. Cyclic Conductance Switching in Networks of Redox-Active Molecular Junctions. *Nano Lett.* **2010**, *10* (3), 759−764.

(2) Janin, M.; Ghilane, J.; Lacroix, J. C. When Electron Transfer Meets Electron Transport in Redox-Active Molecular Nanojunctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (6), 2108−2111.

(3) Ulgut, B.; Abruña, H. D. Electron Transfer through Molecules and Assemblies at Electrode Surfaces. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2721−2736.

(4) Ai, Y.; Ghilane, J.; Lacroix, J.-C. Approaching the Frontier Between Fiber Devices and Single Molecule Devices in Redox Gated Junction. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (36), 21278−21285.

(5) Xiao, X.; Nagahara, L. A.; Rawlett, A. M.; Tao, N. Electrochemical Gate-Controlled Conductance of Single Oligo (Phenylene Ethynylene) S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (25), 9235−9240.

(6) He, H.; Zhu, J.; Tao, N. J.; Nagahara, L. A.; Amlani, I.; Tsui, R. A Conducting Polymer Nanojunction Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (31), 7730−7731.

(7) Xiao, X.; Brune, D.; He, J.; Lindsay, S.; Gorman, C. B.; Tao, N. Redox-Gated Electron Transport in Electrically Wired Ferrocene Molecules. *Chem. Phys.* **2006**, *326* (1), 138−143.

(8) Zhou, X.-S.; Liu, L.; Fortgang, P.; Lefevre, A.-S.; Serra-Muns, A.; Raouafi, N.; Amatore, C.; Mao, B.-W.; Maisonhaute, E.; Schöllhorn, B. Do Molecular Conductances Correlate with Electrochemical Rate Constants? *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7509−7516.

(9) Chen, F.; He, J.; Nuckolls, C.; Roberts, T.; Klare, J. E.; Lindsay, S. A Molecular Switch Based on Potential-Induced Changes of Oxidation State. *Nano Lett.* **2005**, *5* (3), 503−506.

(10) 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. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 2411−2421.

(11) Karpe, S.; Oafrain, M.; Smaali, K.; Lenfant, S.; Vuillaume, D.; Blanchard, P.; Roncali, J. Oligothiophene-Derivatized Azobenzene as Immobilized Photoswitchable Conjugated Systems. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (21), 3657−3659.

(12) Saxena, S. K.; Smith, S. R.; Supur, M.; McCreery, R. L. Light-Stimulated Charge Transport in Bilayer Molecular Junctions for Photodetection. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7* (20), 1−11.

(13) 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.; et al. Switching of a Photochromic Molecule on Gold Electrodes: Single-Molecule Measurements. *Nanotechnology* **2005**, *16* (6), 695−702.

(14) 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.

(15) Gemayel, M. El; Börjesson, K.; Herder, M.; Duong, D. T.; Hutchison, J. A.; Ruzié, C.; Schweicher, G.; Salleo, A.; Geerts, Y.; Hecht, S.; et al. Optically Switchable Transistors by Simple Incorporation of Photochromic Systems into Small-Molecule Semiconducting Matrices. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6330.

(16) Bakkar, A.; Lafolet, F.; Roldan, D.; Puyoo, E.; Jouvenot, D.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Cobo, S. Bidirectional Light-Induced Conductance Switching in Molecular Wires Containing a Dimethyldihydropyrene Unit. *Nanoscale* **2018**, *10* (12), 5436−5441.

(17) Tsuruoka, T.; Hayakawa, R.; Kobashi, K.; Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Wakayama, Y. Laser Patterning of Optically Reconfigurable Transistor Channels in a Photochromic Diarylethene Layer. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7474−7480.

(18) Li, B.; Wang, J. Y.; Wen, H. M.; Shi, L. X.; Chen, Z. N. Redox-Modulated Stepwise Photochromism in a Ruthenium Complex with Dual Dithienylethene-Acetylides. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 16059−16067.

(19) Meng, F.; Hervault, Y. M.; Shao, Q.; Hu, B.; Norel, L.; Rigaut, S.; Chen, X. Orthogonally Modulated Molecular Transport Junctions for Resettable Electronic Logic Gates. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (May 2013), 1−9.

(20) Liu, Y.; Ndiaye, C. M.; Lagrost, C.; Costuas, K.; Choua, S.; Turek, P.; Norel, L.; Rigaut, S. Diarylethene-Containing Carbon-Rich Ruthenium Organometallics: Tuning of Electrochromism. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (15), 8172−8188.

(21) Ai, Y.; Nguyen, V. Q.; Ghilane, J.; Lacaze, P.; Lacroix, J.-C. Plasmon-Induced Conductance Switching of an Electroactive Conjugated Polymer Nanojunction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (33), 27817−27824.

(22) Leydecker, T.; Herder, M.; Pavlica, E.; Bratina, G.; Hecht, S.; Orgiu, E.; Samori, P. Flexible Non-Volatile Optical Memory Thin-Film Transistor Device with over 256 Distinct Levels Based on an Organic Bicomponent Blend. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (9), 769−775.

(23) Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (24), 12174−12277.

(24) Huang, X.; Li, T. Recent Progress in the Development of Molecular-Scale Electronics Based on Photoswitchable Molecules. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 821.

(25) Dulić, 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* (20), 1−4.

(26) Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. Reversible Switching in Molecular Electronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (42), 12590−12591.

(27) Staykov, A.; Nozaki, D.; Yoshizawa, K. Photoswitching of Conductivity through a Diarylperfluorocyclopentene Nanowire. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (8), 3517−3521.

(28) Uchida, K.; Yamanoi, Y.; Yonezawa, T.; Nishihara, H. Reversible on/off Conductance Switching of Single Diarylethene Immobilized on a Silicon Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9239−9241.

(29) Katsonis, N.; Kudernac, T.; Walko, M.; Van Der Molen, S. J.; Van Wees, B. J.; Feringa, B. L. Reversible Conductance Switching of Single Diarylethenes on a Gold Surface. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (11), 1397−1400.

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c01213
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7732−7736

(30) Jia, C.; Wang, J.; Yao, C.; Cao, Y.; Zhong, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Guo, X. Conductance Switching and Mechanisms in Single-Molecule Junctions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (33), 8666−8670.
(31) Jia, C.; Migliore, A.; Xin, N.; Huang, S.; Wang, J.; Yang, Q.; Wang, S.; Chen, H.; Wang, D.; Feng, B.; et al. Covalently Bonded Single-Molecule Junctions with Stable and Reversible Photoswitched Conductivity. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2016**, *352* (6292), 1443−1445.
(32) Taherinia, D.; Frisbie, C. D. Photoswitchable Hopping Transport in Molecular Wires 4 Nm in Length. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (12), 6442−6449.
(33) Sayed, S. Y.; Fereiro, J. A.; Yan, H.; McCreery, R. L.; Bergren, A. J. Charge Transport in Molecular Electronic Junctions: Compression of the Molecular Tunnel Barrier in the Strong Coupling Regime. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (29), 11498−11503.
(34) Yan, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R.; Della Rocca, M. L.; Martin, P.; Lafarge, P.; Lacroix, J. C. Activationless Charge Transport across 4.5 to 22 Nm in Molecular Electronic Junctions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110* (14), 5326−5330.
(35) Nguyen, Q. v.; Martin, P.; Frath, D.; Della Rocca, M. L.; Lafolet, F.; Barraud, C.; Lafarge, P.; Mukundan, V.; James, D.; McCreery, R. L.; et al. Control of Rectification in Molecular Junctions: Contact Effects and Molecular Signature. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11913−11922.
(36) Nguyen, Q. V.; Martin, P.; Frath, D.; Luisa Della Rocca, M.; Lafolet, F.; Bellinck, S.; Lafarge, P.; Lacroix, J.-C. Highly Efficient Long-Range Electron Transport in a Viologen-Based Molecular Junction. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (32), 10131−10134.
(37) Bayat, A.; Lacroix, J. C.; McCreery, R. L. Control of Electronic Symmetry and Rectification through Energy Level Variations in Bilayer Molecular Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (37), 12287−12296.
(38) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3995.
(39) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429−439.
(40) Stockhausen, V.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippe-Allard, G.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J. C. Grafting Oligothiophenes on Surfaces by Diazonium Electroreduction: A Step toward Ultrathin Junction with Well-Defined Metal/Oligomer Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (41), 14920−14927.
(41) Nguyen, V. Q.; Sun, X.; Lafolet, F.; Audibert, J. F.; Miomandre, F.; Lemercier, G.; Loiseau, F.; Lacroix, J. C. Unprecedented Self-Organized Monolayer of a Ru(II) Complex by Diazonium Electroreduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (30), 9381−9384.
(42) Stockhausen, V.; Trippe-Allard, G.; Nguyen, V. Q.; Ghilane, J.; Lacroix, J.-C. Grafting π-Conjugated Oligomers Incorporating 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) and Thiophene Units on Surfaces by Diazonium Electroreduction. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (33), 19218−19227.
(43) Adenier, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (8), 2021−2029.
(44) Ceccato, M.; Bousquet, A.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts To Prepare Conducting Organic Films of High Thickness. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (6), 1551−1557.
(45) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520−5535.
(46) Descroix, S.; Hallais, G.; Lagrost, C.; Pinson, J. Regular Poly(Para-Phenylene) Films Bound to Gold Surfaces through the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts Followed by Electropolymerization in an Ionic Liquid. *Electrochim. Acta* **2013**, *106*, 172−180.
(47) Schaming, D.; Nguyen, V.-Q.; Martin, P.; Lacroix, J.-C. Tunable Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles Functionalized by Electroactive Bisthienylbenzene Oligomers or Polythiophene. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (43), 25158−25166.
(48) Perrier, A.; Maurel, F.; Jacquemin, D. Single Molecule Multiphotochromism with Diarylethenes. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (8), 1173−1182.

https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c01213
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 7732−7736

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

pubs.acs.org/JPCC Article

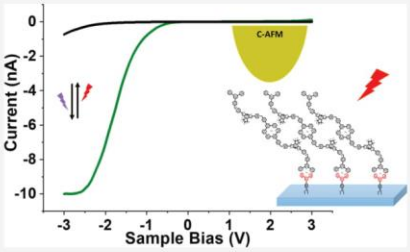
Combining Photomodulation and Rectification in Coordination Molecular Wires Based on Dithienylethene Molecular Junctions

Imen Hnid, Arkadiusz Grempka, Amina Khettabi, Xiaonan Sun, Jean Christophe Lacroix, Frederic Lafolet,* and Saioa Cobo*

Cite This: J. Phys. Chem. C 2020, 124, 26304−26309 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Thin films of photochromic coordination polymers deposited by layer-by-layer technique, based on iron(II) bis-terpyridine-appended dithienylethene blocks, were used to create light-switchable molecular junctions with high rectification ratios. These multilayer films show a modulation of the attenuation factor when exposed to light irradiation.



INTRODUCTION

Light input is envisioned as a way to tune the electrical properties of molecular devices; among possible applications, light-induced conductance switching is especially relevant.[1−6] Over the past decade, huge efforts have been devoted to the study and the integration, in molecular junctions (MJs),[7,8] of photoswitchable molecules as such diarylethene,[9−12] stilbene,[13] or azobenzene[14] moieties. Such molecular systems can be reversibly converted between two or more different well-defined and stable states under light irradiation affording isomers with aromaticity and conformation changes.[1,10,21,11,13,15−21]

Diarylethene derivatives, whose electrical and geometrical structures can be reversibly altered, are among the most promising candidates for photoswitchable MJs. Indeed, this system is switched by UV light irradiation, from an open form with two virtually isolated aryl subunits to a highly aromatic and rigid closed counterpart. The reverse process can be achieved by visible light irradiation.[22−25]

The majority of the reported systems are using monolayers in single molecule devices where the charge transport mechanism is direct tunneling.[2,9,26−28] ON/OFF conductance ratios below 2 orders of magnitude are reported due to the strong electronic coupling with the electrode,[15,21,29−31] except in the case of dimethydihydropyrene derivatives.[12] In order to improve this feature, replacing monolayers by multilayer systems including photoactive molecules has been envisioned as a new strategy;[32−35] in such systems, the conductance can be explained by a charge hopping transport mechanism along the nanowire.[36,37]

Layer-by-layer (LbL) deposition of coordination polymers allows an easy implementation on surfaces with a tight thickness control.[38−44] Among the most notable literature contributions, several studies based on terpyridine polymers have evidenced the possibility of tuning the conductance of the nanowire by changing the metal and/or the bridging ligand.[33,45−49] Recently, as a proof of concept, a photomodulation of the conductance in the case of a switchable coordination polymer based on a dimethyldihydropyrene terpyridine derivative and zinc metal ions was described.[32] These MJs show symmetric I/V curves with an ON/OFF conductance ratio of 4.

In parallel, since the first studies reported by Aviram, great efforts have been made in the field of molecular diodes; numerous electron-donor−acceptor systems were thus incorporated in MJs in order to reach the highest rectification ratio.[50,51] Most of them deal with redox-active mono-[52−58] or bilayers[59−61] based on organic/inorganic building blocks, while scarce examples describe multilayer assemblies behaving as rectifiers.[50,62,63] Moreover, no example of a photochromic molecule acting as a rectifier to modulate charge transport properties has been reported in the literature up until now.

Received: September 9, 2020
Revised: September 28, 2020
Published: September 29, 2020



ACS Publications © 2020 American Chemical Society

https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233
J. Phys. Chem. C 2020, 124, 26304−26309

Downloaded via BIU SANTE on January 6, 2021 at 18:01:30 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

In order to build a system combining the photomodulation of charge transport and rectification properties, we designed an iron metallopolymer based on a dithienylethene photochromic core (DTE) which was inserted into a MJ. For this purpose, a novel ditopic ligand (tpy-DTE-tpy) formed by two chelating 2,2′:6′,2″terpyridine units linked to a DTE spacer through a phenyl-pyridinium linker was selected to ensure the formation of supramolecular metallopolymers. The introduction of pyridinium units in the organic spacers affords a system with additive redox properties allowing at the same time[64] a good flexibility needed for the molecular assembly of the wires on the surface. The tpy-DTE-tpy presents, as most DTE-pyridinium derivatives,[65] a completely reversible and rapid photoconversion between the two isomers, as well as a good fatigue resistance (Figure SI-1).

In the present work, we have investigated the charge transport properties of our photoactive wires inserted into MJs using C-AFM. The thickness of the molecular wires was estimated to be between 8 and 22 nm, i.e., above the direct tunneling limit and in the hopping regime. These relatively low thicknesses were used to improve the light penetration inside the material, higher thicknesses being hence out of the scope of this article.

■ RESULTS AND DISCUSSION

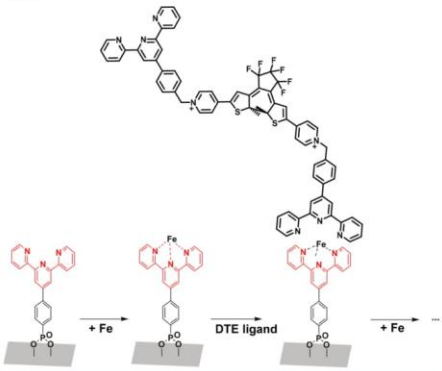
The LbL deposition consists of a stepwise complexation of a metal ion (Fe(II)) and a ditopic ligand (tpy-DTEc-tpy) allowing to build up the molecular wires, through the alternate dipping of the functionalized ITO substrate. It should be noted that the DTE ligand was previously irradiated with UV light to afford the closed isomer (DTEc) exhibiting a strong UV−visible absorption signature valuable for deposition monitoring. First an ITO bare electrode was functionalized with 4-(2,2′:6′,2″-terpyridine-4-yl)phenylphosphonic acid. The ter-pyridine-appended surface is then sequentially dipped in an iron metal solution and DTEc ligand solution. This method allows a direct control of the number of layers by varying the number of dipping cycles and thus obtaining ITO/(Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ (n = 2−16) thin films with a fine thickness control (Scheme 1). The detailed procedure is reported in the Supporting Information.

The visible absorption spectrum of ITO/(Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ exhibits three absorption bands at 672, 429, and 327 nm related to $\pi-\pi^*$ transitions of the DTE core in the closed form and a band at 572 nm attributed to the metal to ligand charge transfer (MLCT) (Figure 1). The linear growth of the coordination polymer (Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ up to n = 16 (Figure SI8) on an ITO surface was monitored by UV−visible absorption spectroscopy by following the absorbance at 572 and 672 nm.

The thicknesses of the (Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ thin films, measured by AFM through topography analysis around the area of a scratch made prior, were found to be 8, 15, and 22 nm ±2 nm for 2, 4, and 6 layer,s respectively (Figure 2 and Figure SI-2). The mean height of one Fe-tpy-DTEc-tpy layer was hence found to be 3.4 nm, confirming the proportional increase of the thickness of the molecular deposit with the number of layers. AFM topography images show, for all samples, a homogeneous and granular coverage.

Upon visible light irradiation of (Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ thin film, an intensity decrease of the bands located in the visible region, corresponding to the closed isomer, is observed by UV−visible absorption spectroscopy (Figure 2 for four layers

Scheme 1. Sequential Assembly of an ITO/(Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ Film



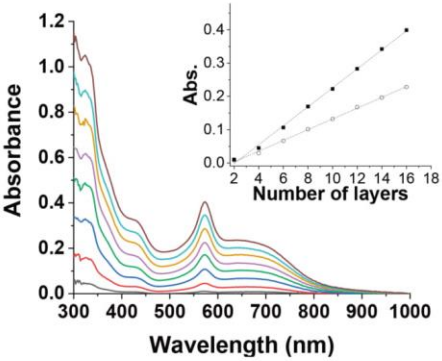


Figure 1. UV−visible absorption spectra of ITO/(Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ recorded during the LbL assembly of successive (Fe-tpy-DTEc-tpy) layers (up to n = 16). (Inset) Absorbance at 572 (square) and 672 nm (circle) vs number of (Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ layers.

and Figure SI-3 for eight layers). Concomitantly, the bands located in the UV region increase, displaying a quasi-quantitative closed/open conversion as determined by the disappearance of the band at 672 nm. The bidirectional reversible photochromism was investigated by exposing the films to successive UV/visible irradiation cycles (Figure 3, inset). We noted the formation of two photostationary states over repetitive irradiation: OFF (100% open form) and ON states (50% closed form). The half-conversion (ON state) of the photochromic molecule can be explained by the formation of colored species on the film that prevents light penetration combined with ligand packing in the thin film that limits chemical bond rearrangement during the phototransformation.

The transport properties of (Fe-tpy-DTE-tpy)$_n$ metallopolymer (n = 2, 4, 6) in the ON and OFF reversible metastable states were investigated using C-AFM with a Cr/Pt conductive coated tip as the top electrode to complete the MJ. It should be noted that the transport properties of the film

https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233
J. Phys. Chem. C 2020, 124, 26304−26309

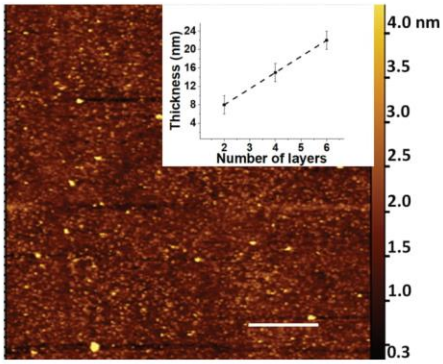


Figure 2. AFM image of ITO/(Fe-tpy-DTEc-tpy)$_2$ (ca. 8 nm thick). Inset: Evolution of the thickness of ITO/(Fe-tpy-DTEc-tpy)$_n$ following the deposition cycles (2−6 layers). Scale bar 2 μm.

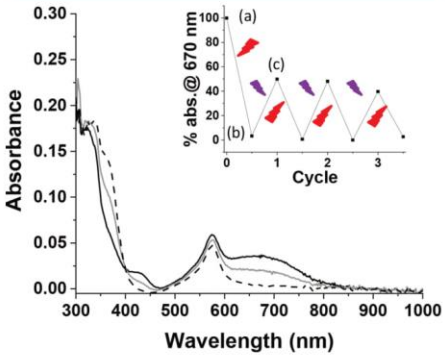


Figure 3. UV−visible spectra of an ITO/(Fe-tpy-DTE-tpy)$_4$ film (initial closed form, black line (a); open form, dashed line (OFF state) (b); gray line, photostationary ON state form (c). Inset: Normalized absorption at 672 nm for three succeeding (ON/OFF) states of the wires.

obtained after LbL deposition (Figure 3 black line) have not been characterized because this state cannot be reproduced over cycles. Figure 4 displays the I/V characteristics of the (Fe-tpy-DTE-tpy)$_4$ MJ (more data in the Supporting Information) for ON and OFF states. The measurements were first performed with the metallopolymer in the state 1 (OFF); then the junction was switched to the state 2 (ON) using UV irradiation at 365 nm, and the I/V characteristics were measured again. The reversibility was tested by switching back the MJ to the initial state upon visible light irradiation to yield state 3 (OFF). For each junction, 50−200 I/V traces were recorded at 5−20 different locations before and after irradiation.

The average I/V curves for the (Fe-tpy-DTE-tpy)$_4$ MJ before (OFF, black line) and after (ON, green line) UV irradiation show that the current depends on the photostationary state of the active layer (Figure 4). The current reaches 0.06 nA at −2 V when the photochromic units are in their state 1 (OFF) form while it increases to about 7.1 nA at −2 V when the film has been UV irradiated, state 2 (ON). The MJ can be switched between a high and a low resistive state with an ON/OFF ratio close to 120 at −2 V. This process is reversible up to two cycles as depicted in Figure 4 and Figure SI-6.

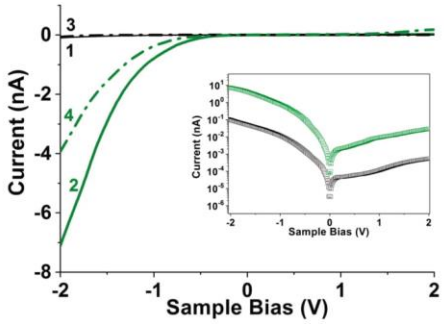


Figure 4. Average I/V characteristics for ITO/(Fe-tpy-DTE-tpy)$_4$ MJs measured by C-AFM for four successive (ON/OFF) states of the wires. Each curve is an average of 50−200 traces collected from 5−20 different locations on the sample at room temperature. We refer to these consecutive states as state 1 (OFF, black solid), state 2 (ON, green solid), state 3 (OFF, black dashed), and state 4 (ON, green dashed line), respectively. The same data of state 1 (OFF) and state 2 (ON) in logarithmic scale format for direct visualization of the ON/OFF and rectification ratios are shown in the Supporting Information.

Moreover, the I/V curves feature an asymmetric profile with a higher current density when the bottom electrode is negatively polarized. The average rectification ratio (I_{-2V}/I_{2V}) observed for OFF and ON states is 180 and 240, respectively. These results are similar to values obtained with single or bilayer MJs, for which the rectification ratio varies from 240 (at ±5 V)[61] to 300 (at ±2.5 V)[56] even though they remain 2 orders of magnitude below some recent results.[58,66]

The charge transport properties of the system were also investigated by altering the number of layers of (Fe-tpy-DTE-tpy)$_n$ into MJs; (Fe-tpy-DTE-tpy)$_2$ devices were found to be more conductive (∼ 9.5 nA at −2 V) while those using (Fe-tpy-DTE-tpy)$_6$ are more resistive (∼ 2 nA at −2 V) (Figure SI-4 and Figure SI-9, respectively). One can also see that the current decreases consistently with the increase in the number of layers between the two electrodes. The ON/OFF ratio ranges between 20 and 120 from 2 and 6 layers, respectively (Figure SI-4 and Figure SI-9).

Importantly, all MJs (two, four, six layers) exhibit an asymmetric profile and therefore rectify (Figures SI-4−SI-9). Such behavior can be explained by an asymmetry along the charge transport direction. In the present case, the rectification ratio is slightly modified between the ON and OFF states of the DTE moieties and is thus likely due to the use of two different conductive electrodes (ITO and Cr/Pt) to build the MJs combined with two different electronic couplings between the molecules and each electrode. Further investigation is needed to understand the rectifying properties of the present MJs.

https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233
J. Phys. Chem. C 2020, 124, 26304−26309

The dependence of the current with distance (d) in metallopolymer MJs has already been widely described[33,46,67] and found to follow $J = J_0 \exp(^{-\beta d})$ with β being the attenuation factors. As shown in Figure 5, an exponential

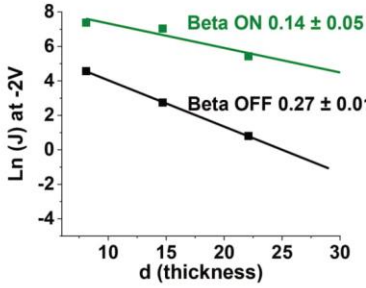


Figure 5. Plots of ln(J) versus the thin film thickness (d) for the (black) OFF and (green) ON state.

decrease of the measured currents is observed when increasing the number of layers for $(Fe\text{-}tpy\text{-}DTE\text{-}tpy)_n$ (n = 2, 4, 6 layers). The β values are calculated to be 0.27 and 0.14 nm^{-1} for the OFF and ON photostationary states, respectively (Figure 5). These values are similar to those reported in the literature by Rampi, Nishihara, and Van der Boom for molecular wires based on terpyridine-metallopolymers,[33,43,46] suggesting that charge hopping is the dominant transport mechanism in $(Fe\text{-}tpy\text{-}DTE\text{-}tpy)_n$ MJs. Indeed, two charge transport regimes are widely recognized: tunnel effect for short molecules (<4 nm) and hopping for longer molecular systems. As already demonstrated for coordination polymers in the surface, the hopping transport is the dominant mechanism.[67,68] This result can be readily explained by the significant difference in π-conjugation between the ON and the OFF state combined with a geometry change of the photochromic core.

CONCLUSIONS

In conclusion, thin films of a photochromic coordination polymer $(Fe\text{-}tpy\text{-}DTE\text{-}tpy)_n$ have been successfully deposited using the LbL method, and their charge transport properties have been studied for thicknesses ranging from 8 to 22 nm. These MJs combine asymmetric J/V curves with a rectification ratio around 200 in both photostationary states with an ON/OFF ratio above 120 for the 14 nm film (4 layers). Additionally, it is important to stress that the photomodulation of the β parameter of the molecular wires containing a photochromic unit is reported herein, constituting a real progress in the field of molecular electronics.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c08233.

Methods and experimental procedure, NMR spectra of the ligand, layer by layer deposition, additional AFM images, additional electrical measurements, and additional UV−vis spectra (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Frederic Lafolet − *Université de Paris, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris, France;* orcid.org/0000-0001-6313-2308; Phone: +33-157277213; Email: frederic.lafolet@univ-paris-diderot.fr

Saioa Cobo − *Université Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France; Institut Universitaire de France, 75231 Paris, France;* orcid.org/0000-0002-9353-3417; Phone: +33476514837; Email: saioa.cobo@univ-grenoble-alpes.fr

Authors

Imen Hnid − *Université de Paris, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris, France;* orcid.org/0000-0002-4468-5334

Arkadiusz Grempka − *Université de Paris, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris, France*

Amina Khettabi − *Université de Paris, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris, France*

Xiaonan Sun − *Université de Paris, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris, France;* orcid.org/0000-0003-4793-2027

Jean Christophe Lacroix − *Université de Paris, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris, France;* orcid.org/0000-0002-7024-4452

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support of the Institut Universitaire de France and the Agence Nationale de la Recherche ANR (France) (ANR-15-CE09 0001-01).

REFERENCES

(1) Leydecker, T.; Herder, M.; Pavlica, E.; Bratina, G.; Hecht, S.; Orgiu, E.; Samorì, P. Flexible Non-Volatile Optical Memory Thin-Film Transistor Device with over 256 Distinct Levels Based on an Organic Bicomponent Blend. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 769−775.

(2) Jia, C.; Wang, J.; Yao, C.; Cao, Y.; Zhong, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Guo, X. Conductance Switching and Mechanisms in Single-Molecule Junctions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (33), 8666−8670.

(3) Jia, C.; Migliore, A.; Xin, N.; Huang, S.; Wang, J.; Yang, Q.; Wang, S.; Chen, H.; Wang, D.; Feng, B.; Liu, Z.; Zhang, G.; Qu, D.-H.; Tian, H.; Ratner, M. A.; Xu, H. Q.; Nitzan, A.; Guo, X. Covalently Bonded Single-Molecule Junctions with Stable and Reversible Photoswitched Conductivity. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2016**, *352* (6292), 1443−1446.

(4) Liu, Z.; Ren, S.; Guo, X. Switching Effects in Molecular Electronic Devices. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375* (3), 1−33.

(5) Huang, X.; Li, T. Recent Progress in the Development of Molecular-Scale Electronics Based on Photoswitchable Molecules. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (3), 821−848.

(6) 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), 7168−7177.

(7) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4318−4440.

(8) Sun, L.; Diaz-Fernandez, Y. A.; Gschneidtner, T. A.; Westerlund, F.; Lara-Avila, S.; Moth-Poulsen, K. Single-Molecule Electronics: From Chemical Design to Functional Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (43), 7378−7411.

(9) Tam, E. S.; Parks, J. J.; Shum, W. W.; Zhong, Y.-W.; Santiago-Berríos, M. B.; Zheng, X.; Yang, W.; Chan, G. K.-L.; Abruña, H. D.;

Ralph, D. C. Single-Molecule Conductance of Pyridine-Terminated Dithienylethene Switch Molecules. *ACS Nano* **2011**, *5* (6), 5115−5123.
(10) Mosciatti, T.; del Rosso, M. G.; Herder, M.; Frisch, J.; Koch, N.; Hecht, S.; Orgiu, E.; Samorì, P. Light-Modulation of the Charge Injection in a Polymer Thin-Film Transistor by Functionalizing the Electrodes with Bistable Photochromic Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6606−6611.
(11) Meng, F.; Hervault, Y.-M.; Shao, Q.; Hu, B.; Norel, L.; Rigaut, S.; Chen, X. Orthogonally Modulated Molecular Transport Junctions for Resettable Electronic Logic Gates. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1−9.
(12) Roldan, D.; Kaliginedi, V.; Cobo, S.; Kolivoska, V.; Bucher, C.; Hong, W.; Royal, G.; Wandlowski, T. Charge Transport in Photoswitchable Dimethyldihydropyrene-Type Single-Molecule Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (16), 5974−5977.
(13) Aradhya, S. V.; Meisner, J. S.; Krikorian, M.; Ahn, S.; Parameswaran, R.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. Dissecting Contact Mechanics from Quantum Interference in Single-Molecule Junctions of Stilbene Derivatives. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1643−1647.
(14) Mosciatti, T.; Bonacchi, S.; Gobbi, M.; Ferlauto, L.; Liscio, F.; Giorgini, L.; Orgiu, E.; Samorì, P. Optical Input/Electrical Output Memory Elements Based on a Liquid Crystalline Azobenzene Polymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (10), 6563−6569.
(15) Tsuji, Y.; Hoffmann, R. Frontier Orbital Control of Molecular Conductance and Its Switching. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (16), 4093−4097.
(16) Zhang, X.; Hou, L.; Samorì, P. Coupling Carbon Nanomaterials with Photochromic Molecules for the Generation of Optically Responsive Materials. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11118.
(17) Tamaki, T.; Minode, K.; Numai, Y.; Ohto, T.; Yamada, R.; Masai, H.; Tada, H.; Terao, J. Mechanical Switching of Current−Voltage Characteristics in Spiropyran Single-Molecule Junctions. *Nanoscale* **2020**, *12* (14), 7527−7531.
(18) Zhang, J.; Zou, Q.; Tian, H. Photochromic Materials: More than Meets the Eye. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (3), 378−399.
(19) 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.
(20) 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. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 2411−2421.
(21) Uchida, K.; Yamanoi, Y.; Yonezawa, T.; Nishihara, H. Reversible On/Off Conductance Switching of Single Diarylethene. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9239−9241.
(22) Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches and Actuators. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174−12277.
(23) Kobatake, S.; Takami, S.; Muto, H.; Ishikawa, T.; Irie, M. Rapid and Reversible Shape Changes of Molecular Crystals on Photoirradiation. *Nature* **2007**, *446* (7137), 778−781.
(24) Fukaminato, T.; Hirose, T.; Doi, T.; Hazama, M.; Matsuda, K.; Irie, M. Molecular Design Strategy toward Diarylethenes That Photoswitch with Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (49), 17145−17154.
(25) Peters, A.; Branda, N. R. Electrochromism in Photochromic Dithienylcyclopentenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404−3405.
(26) Dulić, 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* (20), 207402.
(27) Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. Reversible Switching in Molecular Electronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (42), 12590−12591.
(28) Rigaut, S. Metal Complexes in Molecular Junctions. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (45), 15859−15863.
(29) Taherinia, D.; Frisbie, C. D. Photoswitchable Hopping Transport in Molecular Wires 4 Nm in Length. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (12), 6442−6449.
(30) Katsonis, B. N.; Kudernac, T.; Walko, M.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. Reversible Conductance Switching of Single Diarylethenes on a Gold Surface. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397−1400.
(31) Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samorì, P. Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal - Molecule - Metal Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192−9193.
(32) Bakkar, A.; Lafolet, F.; Roldan, D.; Puyoo, E.; Jouvenot, D.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Cobo, S. Bidirectional Light-Induced Conductance Switching in Molecular Wires Containing a Dimethyldihydropyrene Unit. *Nanoscale* **2018**, *10*, 5436−5441.
(33) Nishimori, Y.; Kanaizuka, K.; Kurita, T.; Nagatsu, T.; Segawa, Y.; Toshimitsu, F.; Muratsugu, S.; Utsuno, M.; Kume, S.; Murata, M.; Nishihara, H. Superior Electron-Transport Ability of Pi-Conjugated Redox Molecular Wires Prepared by the Stepwise Coordination Method on a Surface. *Chem. - Asian J.* **2009**, *4* (8), 1361−1367.
(34) Agusti, G.; Cobo, S.; Gaspar, A. B.; Szilagyi, P. Á.; Vieu, C.; Munoz, M. C.; Real, J. A.; Bousseksou, A.; Molnar, G.; Moussa, N. O.; Palfi, V. Thermal and Light-Induced Spin Crossover Phenomena in New 3D Hofmann-Like Microporous Metalorganic Frameworks Produced As Bulk Materials and Nanopatterned Thin Films. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6721−6732.
(35) Hnid, I.; Frath, D.; Lafolet, F.; Sun, X.; Lacroix, J.-C. Highly Efficient Photoswitch in Diarylethene-Based Molecular. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (17), 7732−7736.
(36) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. From Tunneling to Hopping: A Comprehensive Investigation of Charge Transport Mechanism in Molecular Junctions Based on Oligo(p-Phenylene Ethynylene)S. *ACS Nano* **2009**, *3* (12), 3861−3868.
(37) Tefashe, U. M.; Van Nguyen, Q.; Lafolet, F.; Lacroix, J. C.; McCreery, R. L. Robust Bipolar Light Emission and Charge Transport in Symmetric Molecular Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (22), 7436−7439.
(38) Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnmalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in Layer-by-Layer Assembly. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (23), 14828−14867.
(39) Zhang, X.; Chen, H.; Zhang, H. Layer-by-Layer Assembly: From Conventional to Unconventional Methods. *Chem. Commun.* **2007**, *14*, 1395−1405.
(40) Ariga, K.; Ahn, E.; Park, M.; Kim, B. S. Layer-by-Layer Assembly: Recent Progress from Layered Assemblies to Layered Nanoarchitectonics. *Chem. - Asian J.* **2019**, *14* (15), 2553−2566.
(41) Mondal, P. C.; Singh, V.; Zharnikov, M. Nanometric Assembly of Functional Terpyridyl Complexes on Transparent and Conductive Oxide Substrates: Structure, Properties, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2128−2138.
(42) Molnár, G.; Cobo, S.; Real, J. A.; Carcenac, F.; Daran, E.; Vieu, C.; Bousseksou, A. A Combined Top-down/Bottom-up Approach for the Nanoscale Patterning of Spin-Crossover Coordination Polymers. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (16), 2163−2167.
(43) Motiei, L.; Lahav, M.; Gulino, A.; Iron, M. A.; Van Der Boom, M. E. Electrochemical Characteristics of a Self-Propagating Molecular-Based Assembly. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (45), 14283−14286.
(44) Liang, Y.; Schmehl, R. H. Coordination Chemistry at a Surface: Polymetallic Complexes Prepared on Quartz by Alternate Deposition of Iron(II) and Ruthenium(II) Centres. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *10*, 1007−1008.
(45) Karipidou, Z.; Branchi, B.; Sarpasan, M.; Knorr, N.; Rodin, V.; Friederich, P.; Neumann, T.; Meded, V.; Rosselli, S.; Nelles, G.; Wenzel, W.; Rampi, M. A.; Von Wrochem, F. Ultrarobust Thin-Film Devices from Self-Assembled Metal-Terpyridine Oligomers. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (18), 3473−3480.
(46) Tuccitto, N.; Ferri, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Zhavnerko, G.; Licciardello, A.; Rampi, M. A. Highly Conductive Approximately 40-

https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233
J. Phys. Chem. C 2020, 124, 26304−26309

Nm-Long Molecular Wires Assembled by Stepwise Incorporation of Metal Centres. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (1), 41−46.
(47) Maeda, H.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. Metal Complex Oligomer and Polymer Wires on Electrodes: Tactical Constructions and Versatile Functionalities. *Polymer* **2013**, *54* (17), 4383−4403.
(48) Musumeci, C.; Zappala, G.; Martsinovich, N.; Orgiu, E.; Schuster, S.; Quici, S.; Zharnikov, M.; Troisi, A.; Licciardello, A.; Samori, P. Nanoscale Electrical Investigation of Layer-by-Layer Grown Molecular Wires. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (11), 1688−1693.
(49) De Ruiter, G.; Van Der Boom, M. E. Surface-Confined Assemblies and Polymers for Molecular Logic. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (8), 563−573.
(50) Prasoon, A.; Dhara, B.; Roy, D.; Rana, S.; Bhand, S.; Ballav, N. Achieving Current Rectification Ratios ≥ 105 across Thin Films of Coordination Polymer. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (43), 10040−10047.
(51) Aviram, A.; Ratner, M. A. Molecular Rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29* (2), 277−283.
(52) Capozzi, B.; Xia, J.; Adak, O.; Dell, E. J.; Liu, Z. F.; Taylor, J. C.; Neaton, J. B.; Campos, L. M.; Venkataraman, L. Single-Molecule Diodes with High Rectification Ratios through Environmental Control. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (6), 522−527.
(53) Johnson, M. S.; Kota, R.; Mattern, D. L.; Metzger, R. M. Janus Reversal and Coulomb Blockade in Ferrocene-Perylenebisimide and N,N,N′,N′-Tetramethyl-Para-Phenylenediamine-Perylenebisimide D-σ-A Rectifiers. *Langmuir* **2016**, *32* (27), 6851−6859.
(54) Ashwell, G. J.; Tyrrell, W. D.; Whittam, A. J. Molecular Rectification: Self-Assembled Monolayers in Which Donor-(π-Bridge)-Acceptor Moieties Are Centrally Located and Symmetrically Coupled to Both Gold Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (22), 7102−7110.
(55) Metzger, R. M. Monolayer Rectifiers. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168* (2), 696−711.
(56) Frath, D.; Nguyen, V. Q.; Lafolet, F.; Martin, P.; Lacroix, J.-C. Electrografted Monolayer Based on a Naphthalene Diimide-Ruthenium Terpyridine Complex Dyad: Efficient Creation of Large-Area Molecular Junctions with High Current Densities. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (80), 10997−11000.
(57) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. Molecular Rectification in Metal-SAM-Metal Oxide-Metal Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (49), 17814−17827.
(58) Chen, X.; Roemer, M.; Yuan, L.; Du, W.; Thompson, D.; Del Barco, E.; Nijhuis, C. A. Molecular Diodes with Rectification Ratios Exceeding 105 Driven by Electrostatic Interactions. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12* (8), 797−803.
(59) Koiry, S. P.; Jha, P.; Aswal, D. K.; Nayak, S. K.; Majumdar, C.; Chattopadhyay, S.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V. Diodes Based on Bilayers Comprising of Tetraphenyl Porphyrin Derivative and Fullerene for Hybrid Nanoelectronics. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485* (1−3), 137−141.
(60) Smith, S. R.; McCreery, R. L. Photocurrent, Photovoltage, and Rectification in Large-Area Bilayer Molecular Electronic Junctions. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4* (5), 1800093.
(61) Bayat, A.; Lacroix, J.-C.; McCreery, R. L. Control of Electronic Symmetry and Rectification through Energy Level Variations in Bilayer Molecular Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (37), 12287−12296.
(62) Sun, S.; Zhuang, X.; Wang, L.; Zhang, B.; Ding, J.; Zhang, F.; Chen, Y. Azulene-Bridged Coordinated Framework Based Quasi-Molecular Rectifier. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (9), 2223−2229.
(63) Van Nguyen, Q.; Martin, P.; Frath, D.; Della Rocca, M. L.; Lafolet, F.; Barraud, C.; Lafarge, P.; Mukundan, V.; James, D.; McCreery, R. L.; Lacroix, J. C. Control of Rectification in Molecular Junctions: Contact Effects and Molecular Signature. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11913−11922.
(64) Bakkar, A.; Cobo, S.; Lafolet, F.; Roldan, D.; Saint-Aman, E.; Royal, G. A Redox- and Photo-Responsive Quadri-State Switch Based on Dimethyldihydropyrene-Appended Cobalt Complexes. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (6), 1139−1143.
(65) Gorodetsky, B.; Branda, N. R. Bidirectional Ring-Opening and Ring-Closing of Cationic 1,2-Dithienylcyclopentene Molecular Switches Triggered with Light or Electricity. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (5), 786−796.
(66) Shin, J.; Yang, S.; Jang, Y.; Eo, J. S.; Kim, T. W.; Lee, T.; Lee, C. H.; Wang, G. Tunable Rectification in a Molecular Heterojunction with Two-Dimensional Semiconductors. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1−7.
(67) van Nguyen, Q.; Tefashe, U.; Martin, P.; Della Rocca, M. L.; Lafolet, F.; Lafarge, P.; McCreery, R. L.; Lacroix, J.-C. Molecular Signature and Activationless Transport in Cobalt-Terpyridine-Based Molecular Junctions. *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, 1901416.
(68) Yao, X.; Sun, X.; Lafolet, F.; Lacroix, J.-C. Long-Range Charge Transport in Diazonium-Based Single- Molecule Junctions. *Nano Lett.* **2020**, *20* (9), 6899−6907.

https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233
J. Phys. Chem. C 2020, 124, 26304−26309