



UNIVERSITE PARIS-SUD 11
U.F.R scientifique d'Orsay
Ecole Doctorale de Chimie Paris-Sud

THESE DE DOCTORAT

Présentée par **Gurvan MAGADUR**

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD 11**

**ASSEMBLAGE DE COMPLEXES INORGANIQUES SUR NANOTUBES DE
CARBONE MONOPAROI : APPLICATIONS A LA SPINTRONIQUE
MOLECULAIRE ET A LA PHOTOCATALYSE**

Thèse dirigée par Talal MALLAH au Laboratoire de Chimie Inorganique

Et soutenue le 13 juillet 2012
Devant le jury composé de :

Dr Alain PENICAUD
Dr Arianna FILORAMO
Dr Jean-Sébastien LAURET
Pr Talal MALLAH
Pr Ludovic JULLIEN

Rapporteur
Rapporteur

Président

"As far as I'm concerned, if something is so complicated that you can't explain it in 10 seconds, then it's probably not worth knowing anyway."

-Calvin

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury Mr Alain Pénicaud et Mme Arianna Filoramod'avoir accepté d'être mes rapporteurs et d'avoir examiné mon manuscrit. Je remercie également Mr Jean-Sébastien Lauret et Mr Ludovic Jullien pour avoir accepté d'être membres de mon jury. Je vous souhaite à tous une bonne lecture.

Je remercie chaleureusement mon encadrant de thèse, le Pr. Talal Mallah, pour son soutien, son encadrement et la grande ouverture d'esprit qui le caractérise et dont il a fait preuve au cours de ces trois années. Je le remercie également pour les nombreuses et enrichissantes discussions que nous avons eues ainsi que pour sa bonne humeur permanente.

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie des Matériaux Moléculaires (ICMMO, Université Paris-Sud 11), mais aussi au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM, ENS Cachan), au Laboratoire d'Electronique Moléculaire (CEA, Saclay) et au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (Ecole Polytechnique, Palaiseau). Je remercie de tout cœur les nombreuses personnes qui m'ont apporté leur aide, notamment Joëlle Santon, Régis Guillot, Cojocarú Costel-Sorin, Fatima Bouanis, Pierre Mialane, Ally Aukauloo, Laurianne Billon, et Ariana Filoramo que ce soit par des expériences, des conseils ou des discussions scientifiques.

Je remercie énormément et très sincèrement Jean-Sébastien Lauret du LPQM pour son important soutien et les coups de boost qu'il a su me donner.

Je remercie également Etienne pour ses paris alambiqués, sources de motivation improbable, pour ses piratages de mot de passe et pour les élections de Bonjour Madame, ainsi que tous les doctorants/post-docs du LCI avec qui j'ai passé de nombreuses heures de détente : Antoine, Baptiste, Crapulette, Julien, Juliette, Luke, Marta, Merwen, Nada, Rambo, Stéphanie, Youssuf...

Mention spéciale aux runneurs de l'extrême, Fabien (progression incroyable !) et Lionel (régression pour cause de paternité) grâce à qui je me suis défoulé le midi, qu'il vente, qu'il pleuve, que l'on soit en plein *cañar* ou...sous la neige !

Enfin, je tiens à remercier mes proches : ma famille (mon père, ma mère, ma grand-mère et ma sœur) et également Clémence (mention spéciale powerpoint !) pour leur soutien inconditionnel et leur amour au quotidien tout au long de mes études et de cette thèse.

Résumé

La spintronique moléculaire et la photocatalyse sont deux domaines en constante évolution. Le premier s'attache à exploiter la possibilité de coupler deux phénomènes physiques, à savoir le transport d'un flux de porteurs de charges et le spin de l'électron, tandis que le second se concentre sur l'exaltation des propriétés chimiques de transfert d'électrons d'une espèce donnée grâce au phénomène physique d'irradiation lumineuse.

Depuis quelques années, les nanotubes de carbone ont suscité un grand intérêt à la fois en tant que composant pour la spintronique moléculaire, en raison de leur grande cohérence de spin, et en tant que support idéal pour la catalyse moléculaire, grâce à leurs exceptionnelles propriétés électroniques de surface. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à concevoir des complexes inorganiques possédant des propriétés physiques, (magnétiques ou optiques) et des propriétés chimiques (permettant leur assemblage non-covalent sur des nanotubes de carbone monoparoi) de manière à former des adduits complexes inorganiques-nanotubes aux propriétés exploitables en spintronique moléculaire et en photocatalyse.

Les propriétés des complexes synthétisés ont été extensivement caractérisées (Chapitre 2), et les plus prometteurs de ces composés ont été assemblés avec succès sur les nanotubes de carbone (Chapitre 3), comme en attestent les mesures spectroscopiques réalisées. Enfin, les deux domaines d'applications concernés par nos travaux faisant intervenir des phénomènes de transport électronique, des études spécifiques sur des dispositifs électriques de type transistor à effet de champ dont le canal de conduction est constitué de nanotubes de carbone ont été réalisées (Chapitre 4). Celles-ci mettent à chaque fois en évidence l'existence d'une communication électronique entre les complexes inorganique et les nanotubes de carbone sur lesquels ils sont assemblés au sein des dispositifs. Bien qu'au final un couplage entre les propriétés magnétiques des complexes synthétisés et les propriétés de transport des nanotubes n'ait pas pu être mis en évidence, de nombreux phénomènes inattendus et extrêmement intéressants tels que des effets ambipolaires, des transferts de charge ou des ruptures de liaisons ont été observés. Par contre, un fort couplage opto-électronique a pu être obtenu entre un complexe et le flux de porteurs de charge des dispositifs, ce qui s'avère être de très bon augure pour des futures applications en photocatalyse.

Summary

Molecular spintronic and photocatalysis are two fields in constant evolution. While the first deals with the coupling of two physical properties, the flux of charge carriers and the spin of the electron, the second is focusing on the enhancement of the electron transfer of chemical species under light irradiation.

Recently, there has been an increasing interest in carbon nanotubes as new components for molecular spintronics, since they possess high spin coherence, and as ideal materials for molecular catalysis, for their tremendous electronic surface properties. Our work consisted in conceiving inorganic complexes with both physical (magnetic or optic) and chemical (ability of realizing non covalent assembly on single-walled carbon nanotubes) properties, in order to create new nanotube-complex nanohybrids which could be exploited for molecular spintronics or photocatalysis applications.

The properties of the synthesized complexes were extensively characterized (Chapter 2), and the most promising molecules were successfully assembled onto carbon nanotubes, as is proven by the spectroscopic measurement which were performed (Chapter 3). Finally, since both domains of applications we considered involve electronic transportation, specific studies were realized on field effect transistor devices with carbon nanotubes as the conduction channel (Chapter 4). They evidence strong electronic communications between the inorganic complexes and the carbon nanotubes onto which they are assembled in the devices. Even if in the end no coupling was observed between the magnetic properties of the inorganic complexes and the transport ones of the carbon nanotubes, numerous unexpected and very interesting phenomena such as ambipolar behavior, charge transfer effect or bond cleavage were evidenced. As for the optoelectronic coupling which was investigated for photocatalytic applications, a first step was made as the transport of the carbon nanotube field effect transistor devices onto which a complex was assembled shows a strong dependence with the applied light irradiation.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE PREMIER : BIBLIOGRAPHIE	1
1.1 Nanotubes de carbone	3
1.1.1 Présentation	3
1.1.2 Structure électronique.....	6
1.1.3 Synthèse.....	10
1.1.3.1 Synthèse par arc électrique	10
1.1.3.2 Synthèse par ablation laser	12
1.1.3.3 Synthèse par décomposition catalytique.....	13
1.1.4 Propriétés optiques	14
1.1.5 Propriétés de transport.....	20
1.1.6 Fonctionnalisation externe.....	23
1.1.6.1 Fonctionnalisation covalente	23
1.1.6.1.1 Création de liaisons C-C.....	23
1.1.6.1.2 Dérivation de fonctions acide carboxylique	24
1.1.6.1.3 Bilan sur les méthodes de fonctionnalisation covalente	25
1.1.6.2 Fonctionnalisation non covalente	26
1.1.6.2.1 Interaction hydrophobe avec des surfactants, polymères ou biomolécules	26
1.1.6.2.2 Interaction avec des molécules aromatiques	29
1.1.6.2.3 Interaction avec une molécule chargée.....	31
1.1.6.3 Bilan sur les méthodes de fonctionnalisation non covalente	32
1.2 Transistor à nanotube à effet de champ	39
1.2.1 Principe d'un transistor à effet de champ	39
1.2.2 FET à base de nanotube de carbone	40
1.2.2.1 Description	40
1.2.2.2 Création du dispositif	41
1.2.2.3 Propriétés de transport.....	44
1.2.3 Modification du transport électronique due à l'environnement	49
1.2.3.1 Effet de l'air.....	49
1.2.3.2 Effet de l'humidité.....	51
1.2.3.3 Effet des gaz et modifications liées aux types d'interactions	53
1.2.3.4 Effets des fonctionnalisations.....	56
1.3 Introduction future à la spintronique moléculaire	70

1.3.1 Introduction	69
1.3.2 La spintronique moléculaire	73
1.3.2.1 Présentation	73
1.3.2.2 Effet Kondo	74
1.3.2.3 Autres effets liant courants et spins	75
1.3.2.3.1 Préambule : notion de Molécule aimant ^[7]	75
1.3.2.3.2 Dispositifs à base de SMM	76
1.3.3 Spintronique moléculaire à base de nanotubes de carbone	77
1.3.3.1 Vanne de spin moléculaire	77
1.3.3.2 Effet Kondo dans les SWNT	78
1.3.3.3 Jonction Josephson avec des nanotubes de carbone	80
1.3.3.4 Effets des fonctionnalisations	82
1.4 Objectifs des travaux	87

CHAPITRE DEUXIEME :SYNTHESE ET PROPRIETES DE COMPLEXES POUR L'ASSEMBLAGE SUR NANOTUBES DE CARBONE 91

2.1 Stratégie globale d'assemblage et type de complexes choisis	93
2.1.1 Stratégie globale d'assemblage	93
2.1.2 Présentation des différents types de complexes inorganiques envisagés	95
2.1.2.1 La famille des ligands Salen.....	95
2.1.2.2 Les dérivés du pyrène.....	98
2.1.2.3 Polyoxométallates.....	99
2.2 Synthèse et propriétés des complexes envisagés.	100
2.2.1 Complexes salophen ou dérivés de salophen / métaux de transition.....	100
2.2.1.1 Préambule.....	100
2.2.1.2 Complexes de bisalophen	101
2.2.1.2.1 Synthèse.....	102
2.2.1.2.2 Caractéristiques et propriétés des complexes obtenus.....	107
2.2.2 Complexes salophen / lanthanides.....	110
2.2.2.1 Préambule.....	110
2.2.2.2 Synthèse et propriétés optiques	111
2.2.2.3 Propriétés magnétiques.....	115
2.2.3 Complexe avec un pyrène	123
2.2.3.1 Préambule.....	123

2.2.3.2 Synthèse ^[38]	125
2.2.3.3 Propriétés optiques	125
2.2.4 Polyoxométallate	128
2.2.4.1 Préambule	128
2.2.4.2 Synthèse.....	128
2.2.4.3 Propriétés du POM	130
2.3 Conclusion.....	133

**CHAPITRE TROISIEME :ASSEMBLAGE DES COMPLEXES SUR NANOTUBES DE CARBONE
MONOPAROI 139**

3.1 Méthodes employées et caractérisations.....	141
3.1.1 Techniques d'assemblage en solution	142
3.1.1.1 Assemblage classique.....	142
3.1.1.2 Assemblage par l'utilisation de micelles	144
3.1.2 Techniques de caractérisation expérimentale	146
3.1.2.1 Résonance paramagnétique électronique.....	146
3.1.2.2 Spectroscopie Raman	151
3.1.2.3 Absorption et photoluminescence	153
3.2 Résultats des caractérisations spectroscopiques pour les complexes synthétisés	157
3.2.1 Cas des complexes de bisalophen.....	157
3.2.1.1 Ligand BIS	157
3.2.1.1.1 Cas de Cu ₂ BIS	158
3.2.1.1.2 Cas de Ni ₂ BIS.....	168
3.2.1.2 Ligand BS.....	172
3.2.1.2.1 Méthode des micelles	173
3.2.1.2.2 Autre méthode : M ₂ BS en tant que surfactant	176
3.2.1.2.3 Raman.....	181
3.2.1.3 Conclusions sur l'assemblage des complexes de bisalophen	182
3.2.2 Cas des complexes de salophen.....	183
3.2.3 Cas du complexe avec un pyrène et des POM.....	186
3.2.3.1 Cas des POM	186
3.2.3.2 Cas du complexe avec un pyrène	188
3.3 Conclusions	190

CHAPITRE QUATRIEME :MODIFICATIONS DES PROPRIETES DE TRANSPORT DES NANOTUBES DE CARBONE DANS DES TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP DUES A L'ASSEMBLAGE..... 195

4.1	Réalisation des dispositifs CNFET	197
4.1.1	Monocouches auto-assemblées (SAM)	198
4.1.2	Croissance des nanotubes sur surface.....	200
4.1.3	Dépôt des électrodes et élaboration du système électrique	202
4.1.4	Caractéristiques électriques des systèmes étudiés	204
4.2	Mesures de transport pour les assemblages SWNT-complexes de bisalophen^[9]	206
4.2.1	Effets des complexes sur le transport au sein des CNFET	207
4.2.2	Optimisation de l'interaction complexe-SWNT dans les CNFET	214
4.2.3	Application aux capteurs	220
4.3	Mesures de transport pour les assemblages SWNT-complexes de salophen	223
4.4	Mesures de transport pour les assemblages SWNT-POM	232
4.5	Mesures de transport pour l'assemblage SWNT-complexe de ruthénium-pyrène	234
4.5.1	Effet du complexe sur le transport au sein du CNFET	234
4.5.2	Effet de la lumière sur le CNFET modifié	236
4.5.3	Origine de la variation de courant	240
4.6	Conclusions	246

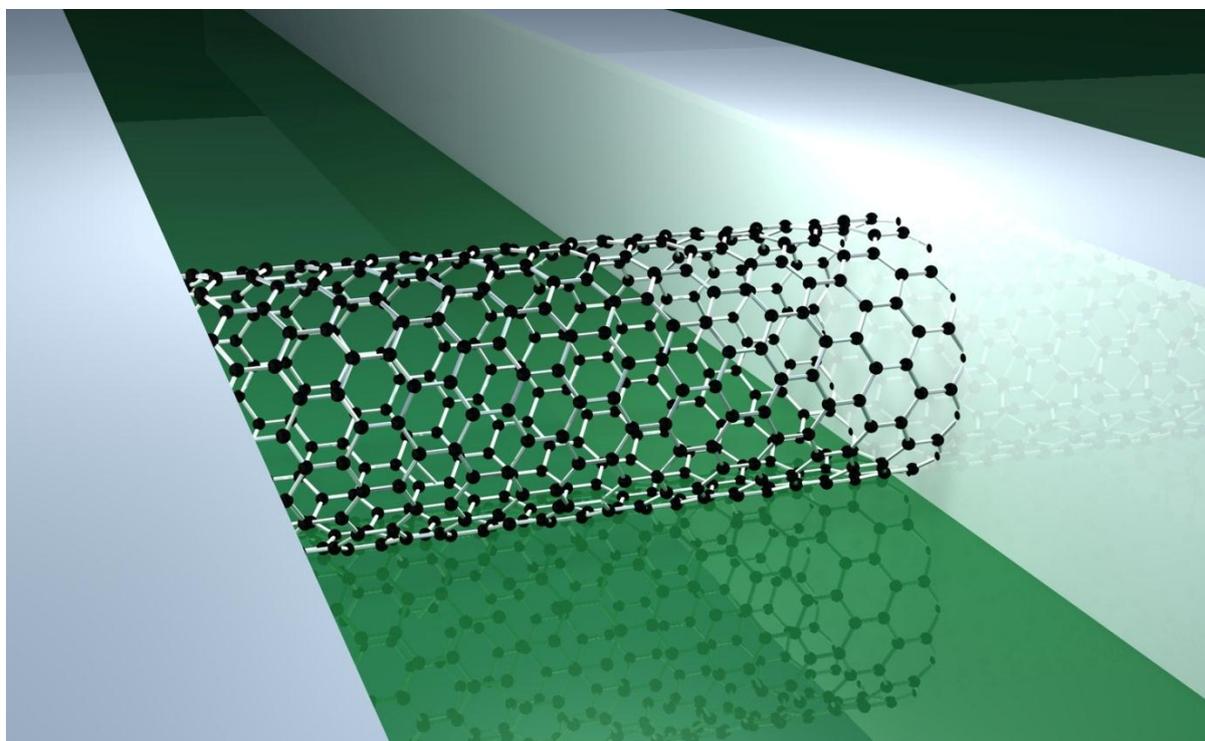
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 249

ANNEXES 255

Annexe I : Cristallographie	257
Annexe II : Appareillage utilisé	261
Annexe III : Synthèse du $[\text{Ru}(\text{Bpy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$	263
Annexe IV : Effet Kondo	267
Annexe V : Publications acceptées et soumises	270

Chapitre premier :

BIBLIOGRAPHIE



1.1 NANOTUBES DE CARBONE

En 1985, la molécule de C_{60} , aussi appelée « buckminsterfullerene », fut découverte par un groupe de chercheurs de Rice University^[1]. Sa structure consiste en un arrangement de 60 atomes de carbone hybridés sp^2 et ressemble à un ballon de football (Fig. 1.1.1).

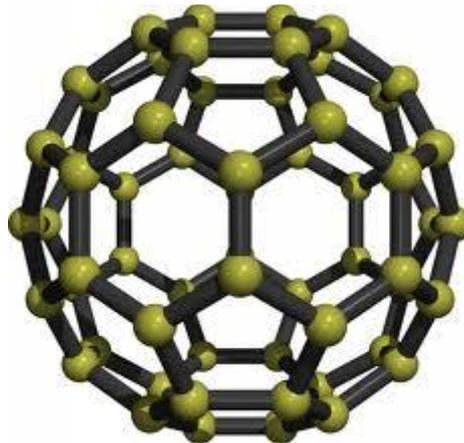


Figure 1.1.1 : molécule de C_{60} .

Suite à cette découverte, le domaine des nanotechnologies à base de matériaux carbonés a connu un essor incroyable, notamment grâce à d'autres matériaux à base de carbone tels que le graphène^[2] ou les nanotubes de carbone^[3]. Ces derniers sont le sujet de milliers de publications chaque année, dans des domaines scientifiques aussi variés et spécifiques que l'électronique (transistors, interrupteurs, jonctions, stockage de mémoire^[4]), l'optique (lasers, sondes, microscopes^[5-8]), les capteurs^[9], les batteries^[10], les matériaux composites renforcés^[11], la médecine (marqueurs fluorescents pour le traitement du cancer, nano-vecteurs^[12]), la catalyse^[13] ou encore stockage de gaz^[14]. Le but de cette partie est de présenter les nanotubes de carbone et de décrire leur structure électronique afin de pouvoir appréhender leurs propriétés, en particulier celles présentées dans nos travaux (optiques et de transport). Les stratégies de fonctionnalisation des nanotubes seront également présentées de manière à expliciter l'approche retenue lors de cette thèse.

1.1.1 Présentation

Les nanotubes de carbone ont été redécouverts en 1991 par Sumio Iijima, dans un sous-produit de fullerènes. Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de

carbone monofeuillet (en anglais Single Walled Carbon Nanotubes : SWNT, voir Annexe VI pour les abréviations), qui font l'objet de nos travaux, et les nanotubes de carbone multifeuillets (en anglais Multi Walled Carbon Nanotubes : MWNT).

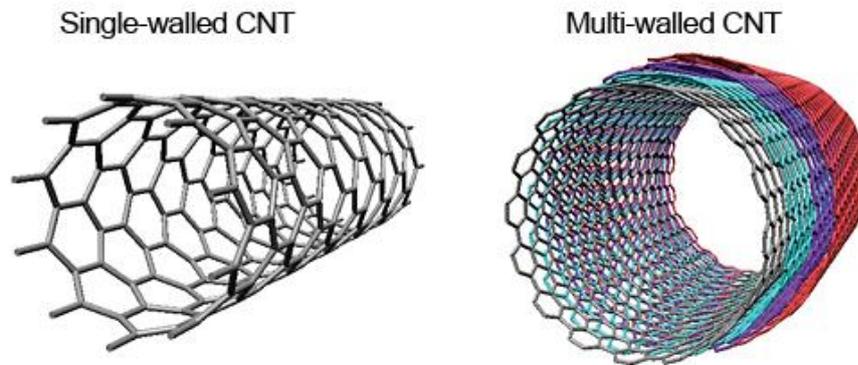


Figure 1.1.2 : SWNT et MWNT

La structure d'un nanotube de carbone monofeuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère de fullerène. L'enroulement consiste à superposer deux hexagones du feuillet de graphène de manière à ce que les points O et A, ainsi que B et B' fusionnent (Fig. 1.1.3).

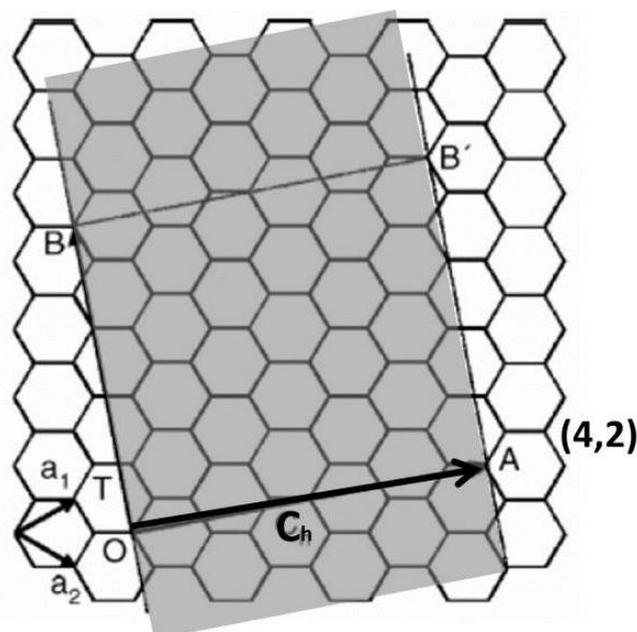


Figure 1.1.3 : Plan de graphène. La partie de la feuille de graphène à replier pour former le nanotube est grisée. $\|\vec{C}_h\|$ correspond à la circonférence du SWNT et est associé ici aux indices chiraux $(4,2)^{[27]}$.

C'est le choix de ces deux hexagones qui va déterminer le diamètre du nanotube ainsi que son vecteur chiral $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, avec n et m entiers naturels appelés indices chiraux, et \vec{a}_1 et \vec{a}_2 vecteurs unitaires de la maille. L'expression du diamètre du nanotube obtenu et de son angle d'enroulement θ sont les suivantes : $\theta = \arctan[\sqrt{3}m/(m + 2n)]$ et $d = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\pi} = \|\vec{a}_i\| \sqrt{n^2 + m^2 + nm}/\pi$. De ce fait, la donnée des deux indices chiraux détermine de façon univoque la chiralité (l'enroulement) d'un nanotube. Il est ainsi possible de classer les nanotubes de carbone en deux familles : les nanotubes non-chiraux et les nanotubes chiraux. Les nanotubes non chiraux sont ceux dont les hexagones de la partie supérieure du cylindre ont la même orientation que ceux de la partie inférieure. Ce sont les tubes du type (n,n), qui sont dit " armchair ", et ceux du type (n,0), dit " zig-zag "(Fig. 1.1.4). Lorsque les orientations des hexagones sont différentes, soit dans le cas de tous les autres types (n,m), on a des nanotubes chiraux existant dans les échantillons sous forme de racémique.

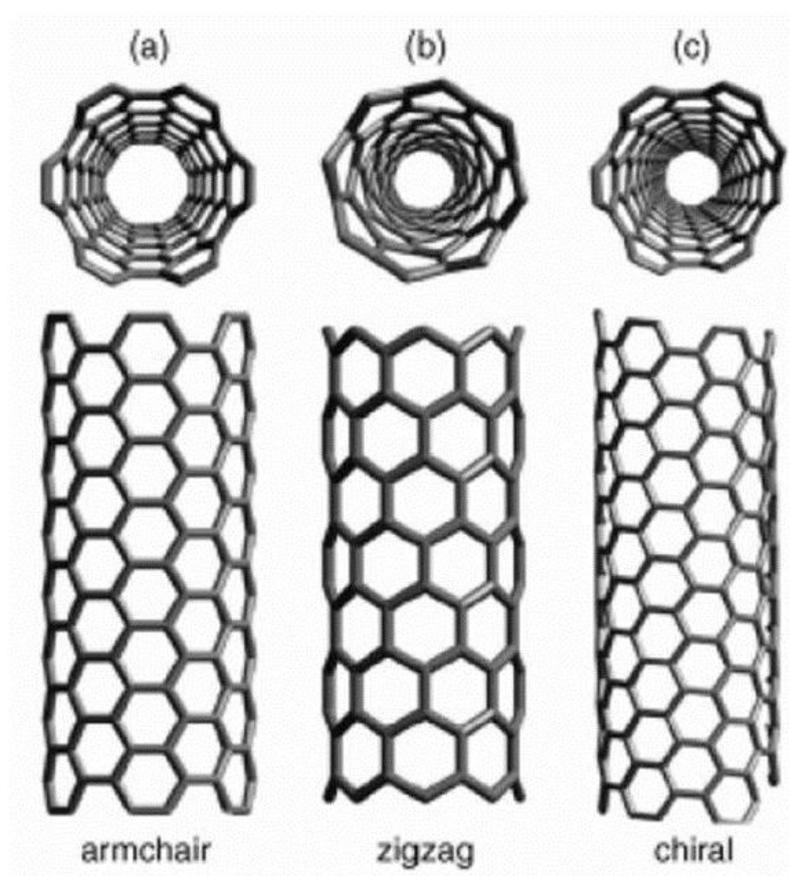


Figure 1.1.4 : Représentation de différents SWNT selon leur type (n,m)^[27].

1.1.2 Structure électronique

La structure électronique des nanotubes est modélisée à partir de celle du graphène. Celle-ci est calculée dans le cadre du modèle des liaisons fortes, où les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. La courbe de dispersion à 2D (vecteurs d'ondes k_x et k_y) dans l'espace réciproque ainsi obtenue présente une bande de valence (pleine) et une bande de conduction (vide) tangentes en des points critiques notés K et K' (Fig. 1.1.5, zones entourées). Le graphène est donc un semi-métal ou semi-conducteur à gap nul.

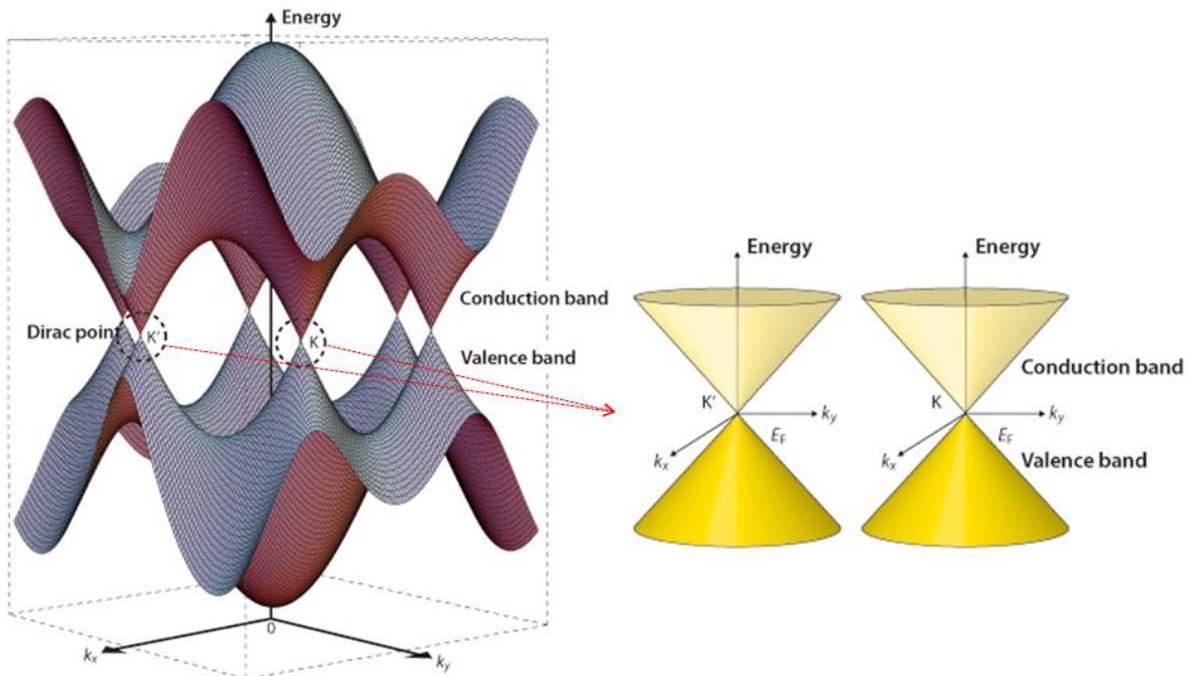


Figure 1.1.5 : courbe de dispersion 2D du graphène^[15]. Dans l'espace réciproque, les bandes de valence et de conduction sont tangentes en 3 points équivalents notés K et 3 autres notés K', tous d'énergie E_{Fermi} .

Des études théoriques ont mis en avant le fait que les nanotubes étaient quant à eux soit métalliques, soit semi-conducteur, et ceci en fonction de leur enroulement. En effet, le diagramme de bande des nanotubes est obtenu à partir de la courbe de dispersion à 2D du graphène à laquelle on impose des conditions aux limites périodiques correspondant à la symétrie cylindrique du tube (modèle du repliement de zone). Suivant la circonférence du tube, le nombre d'atomes de carbone est fini ; par conséquent, le nombre de modes propres de la fonction d'onde électronique dans cette dimension est discret et non plus continu. Le

vecteur d'onde dans cette dimension prend alors des valeurs discrètes. Ainsi, les courbes de dispersion du nanotube sont obtenues à partir de celles du graphène en coupant l'espace réciproque de ce dernier à l'aide de plans parallèles^[16], chaque plan correspondant à une valeur discrète du vecteur d'onde (associé à la dimension de la circonférence) (Fig. 1.1.6).

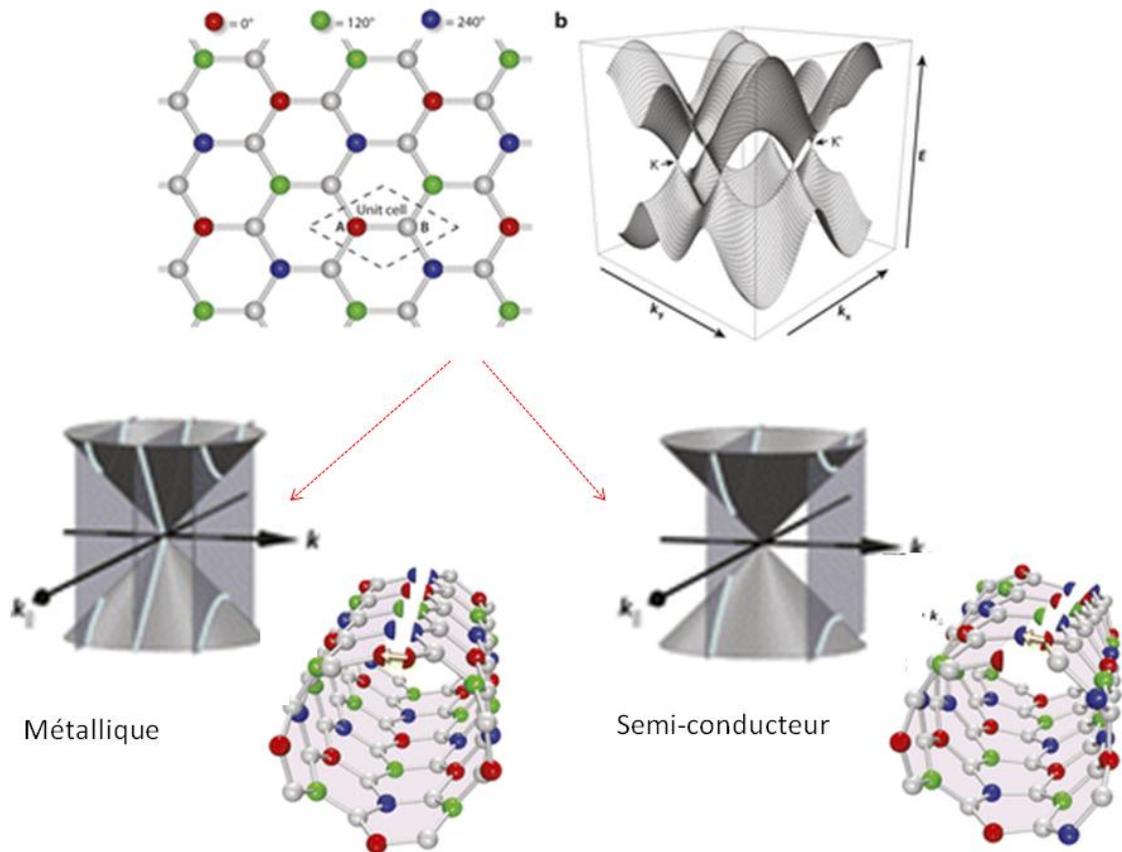


Figure 1.1.6 : Représentation de deux types de SWNT obtenus à partir d'un plan de graphène, ainsi que de leurs courbes de dispersion. Celles-ci sont obtenues par intersection avec des plans parallèles donnés par les conditions aux limites imposées lors de l'enroulement de la feuille^[27].

Afin de déterminer les propriétés électroniques des nanotubes en fonction de leur enroulement, nous allons tout d'abord raisonner de manière simplifiée à partir des figures 1.1.6 et 1.1.7. On remarque qu'à gauche sur la figure 1.1.6, un de ces plans passe par le point K. On obtient donc un nanotube de type métallique, les bandes de valence et de conduction étant en contact dans ce plan en un point. A droite en revanche, aucun des plans ne passe par le point K, et on a pour chacun d'eux l'apparition d'un gap énergétique entre les bandes de valence et de conduction : le nanotube généré est de type semi-conducteur.

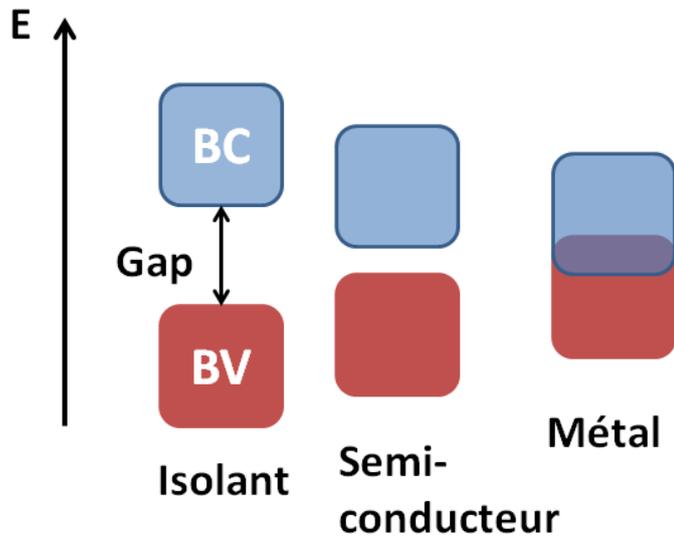


Figure 1.1.7 : Diagrammes de bandes simplifiés pour trois différents types de conducteurs.

De manière plus rigoureuse, selon la chiralité du nanotube, c'est-à-dire selon ses indices chiraux (n,m) , ces plans parallèles sont plus ou moins espacés et le diagramme de bande est sensiblement affecté (Fig. 1.1.8).

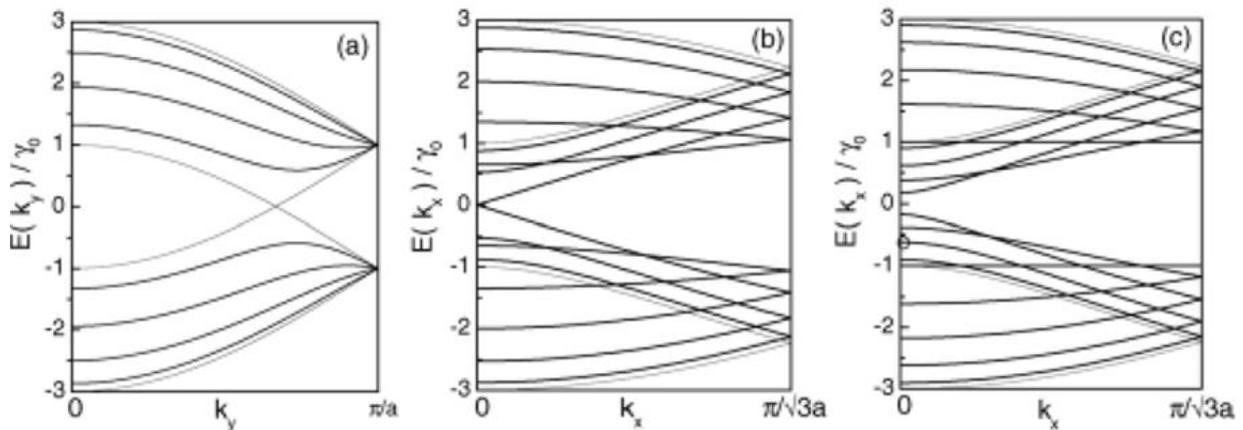


Figure 1.1.8 : Diagramme de bandes pour trois types (n,m) de nanotubes. a) $(5,5)$ b) $(9,0)$ et c) $(10,0)$ ^[27].

Le nanotube $(5, 5)$ présente deux bandes croisant le niveau de Fermi. La densité d'état y est donc non nulle, ce qui confère au nanotube un caractère métallique. Par contre, deux des bandes du nanotube $(9, 0)$ se rencontrent au niveau de Fermi, ce qui revient à dire que l'un des plans précédemment décrits passe par le point K. La densité d'état au niveau de Fermi est non nulle en un point, le point K et on a donc cette fois un semi-métal (assimilé par la suite à un métal). Enfin, on distingue sur le diagramme de bande du nanotube $(10, 0)$ un gap de 0,5 eV au voisinage du niveau de Fermi. Aucun des plans coupant le diagramme de bande du

graphène ne passe par un point K. Ce nanotube présente un comportement de type semi-conducteur.

Plus généralement, un nanotube est métallique si $(n - m) / 3$ est un entier ; sinon le nanotube est un semi-conducteur. Par conséquent, tous les nanotubes de type *armchair* (n, n) sont métalliques. Sur l'ensemble des nanotubes monoparoï, un tiers d'entre eux sont métalliques et les deux tiers restants sont semi-conducteurs. Les courbes de densité d'état découlant de ces diagrammes de bandes présentent des pics intenses appelés singularités de Van Hove^[17, 18], caractéristiques de solides monodimensionnels et correspondant aux maxima des courbes de dispersion (Fig. 1.1.9).

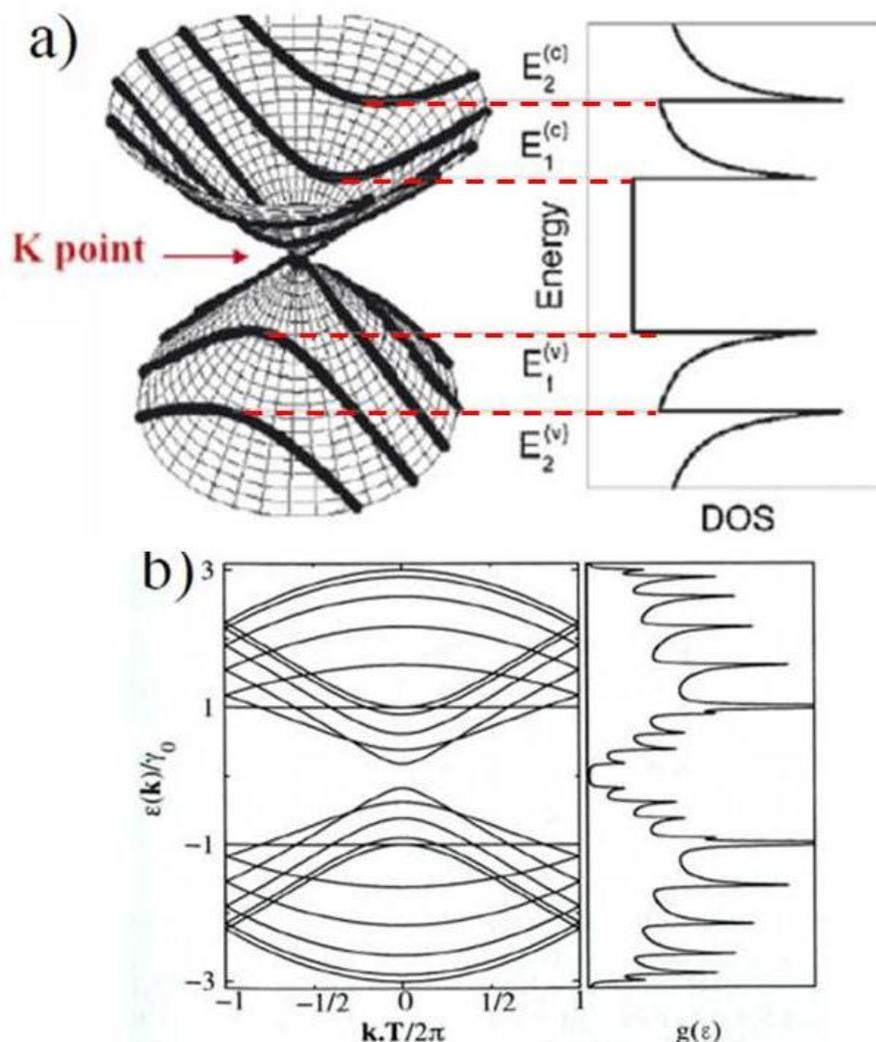


Figure 1.1.9 : Graphiques représentant la variation d'énergie en fonction de la densité d'état à partir des courbes de dispersion du graphène pour a) un nanotube métallique. Les lignes en gras indiquent les valeurs autorisées de vecteur d'onde pour le nanotube parmi celles du graphène^[15] b) un nanotube semi-conducteur $(10, 0)$. Courbes calculées par le modèle du repliement de zone^[19].

Les différentes singularités de Van Hove des nanotubes bénéficient d'une nomenclature spéciale. Le gap entre les premières singularités de van Hove situées de part et d'autre du niveau de Fermi est noté E_{11}^S pour les semi-conducteurs, E_{11}^M pour les métalliques. De la même manière, les gaps entre les deuxièmes, troisièmes et quatrièmes singularités de van Hove de part et d'autre du niveau de Fermi des nanotubes semi-conducteurs sont notés E_{22}^S , E_{33}^S et E_{44}^S .

Au voisinage du point critique K, la surface d'énergie du graphène replié est un cône ; par conséquent, les courbes de dispersion peuvent être assimilées à des portions de droites. Dans le cadre de cette approximation linéaire, les séparations énergétiques inter singularités de Van Hove sont indépendantes de la chiralité, et ne dépendent que du diamètre. Pour les nanotubes semi-conducteurs, plus le diamètre est grand, plus le gap diminue. Ce modèle rend bien compte du comportement semi-métallique du graphène, qui peut être vu comme un nanotube dont le rayon de courbure est infini.

1.1.3 Synthèse

On recense trois grandes approches de synthèse des nanotubes de carbone. Pour chacune des méthodes, trois ingrédients sont indispensables : un catalyseur, une source de carbone et un apport d'énergie adéquat^[20].

1.1.3.1 Synthèse par arc électrique

La méthode de l'arc électrique (1993) permet d'obtenir des MWNT et des SWNT dans des quantités de l'ordre de quelques grammes^[21, 22] selon le schéma de la figure 1.1.10.

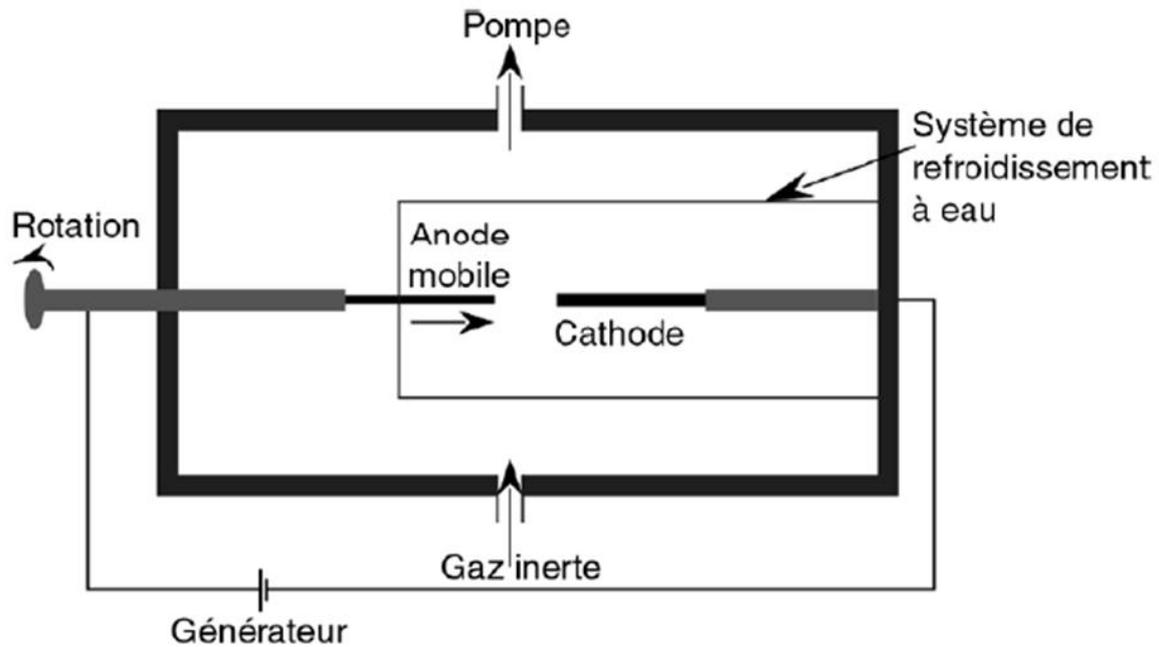


Figure 1.1.10 : Schéma du mode de synthèse par arc électrique^[21, 22].

Deux électrodes de graphite sont placées dans une enceinte contenant un gaz inerte tel que l'Hélium ou l'Argon à une pression d'environ 500 Torr. La cathode est fixe et refroidie tout au long de la synthèse. L'anode est mobile et peut être translaturée vers la cathode. Une fois mises sous une tension de l'ordre de 30V, les électrodes sont rapprochées à 1 mm l'une de l'autre, permettant la formation de l'arc électrique. La formation de l'arc électrique s'accompagne de l'apparition d'un plasma, avec une température pouvant atteindre jusqu'à 6000 K. On maintient par la suite les électrodes à une distance de l'ordre de 1 cm. L'énergie dissipée par effet Joule dans l'anode, non refroidie, chauffe le graphite jusqu'à son point de sublimation. En fin d'expérience, on récupère sur la cathode un mélange de MWNT, de suie et de fullerènes. L'addition d'un catalyseur métallique à l'anode, tel que du Fer, du Cobalt ou du Nickel conduit à l'obtention de SWNT. Les paramètres du montage (distance entre les électrodes, tension, nature et pression du gaz inerte, composition du catalyseur) peuvent être ajustés pour optimiser le rendement ou le diamètre moyen des nanotubes^[19, 20].

La synthèse de SWNT par arc électrique actuellement la plus répandue utilise un catalyseur Y : Ni et conduit à des nanotubes de diamètre moyen de 1.2 à 1.4 nm avec un rendement massique de 90%. En général les nanotubes produits par cette méthode nécessitent une importante purification avant utilisation. La production maximale d'un tel montage est de l'ordre de 10 g/jour de matière récupérée à la cathode. Le coût du montage étant raisonnable, les SWNT produits par cette méthode sont les moins chers du marché. Une partie des études

de fonctionnalisation qui sont menées dans le chapitre 3 ont été réalisées à partir de nanotubes obtenus selon cette voie de synthèse.

1.1.3.2 Synthèse par ablation laser

Cette méthode, plus récente^[23], permet de produire de grandes quantités de SWNT mais est peu répandue en raison de son coût élevé. Il n'existe actuellement plus de source commerciale de SWNT synthétisés par ablation laser. Les nanotubes sont synthétisés selon le schéma suivant :

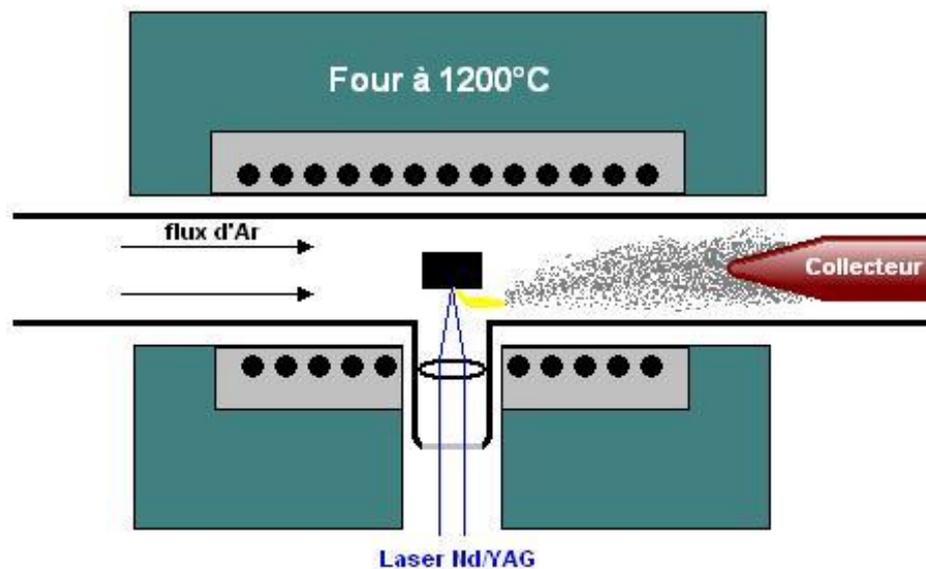


Figure 1.1.11 : Schéma du dispositif de synthèse par ablation laser utilisé à l'université de Rice (Texas)^[24].

Une cible composite constituée d'un ou plusieurs métaux de transition et de graphite, dans un rapport massique 1: 99, est disposée dans le tube en quartz d'un four. Le montage est placé sous balayage d'un gaz inerte à la pression d'environ 500 Torr et la température interne est maintenue à environ 1200°C. La cible est vaporisée par un faisceau laser (Nd/YAG). La matière ablatée est entraînée par le gaz vecteur inerte vers un collecteur en cuivre refroidi où elle se condense. Le dépôt formé sur le collecteur est de même nature que celui récolté dans le procédé à arc électrique : SWNT et suie (nanoparticules enrobées ou encapsulées, fullerènes, carbone amorphe et graphitique). Le rendement massique en nanotubes monoparoie varie de 20 à 80% selon les paramètres de synthèse choisis (nature, pression et débit du gaz vecteur, nature des impulsions laser, nature et proportion des catalyseurs, température du four). Le

rendement optimum du montage présenté sur la figure 1.1.11 est de 15 grammes de suie collectée par jour.

1.1.3.3 Synthèse par décomposition catalytique

Il s'agit de la technique de synthèse de SWNT la plus récemment développée^[25]. Dans ce procédé, l'énergie nécessaire à la synthèse des nanotubes est fournie sous forme thermique uniquement, c'est pourquoi cette méthode de synthèse est parfois appelée « méthode thermique ». Son avantage réside dans l'utilisation de températures « modérées » et d'un appareillage peu coûteux (Fig 1.1.12)^[20].

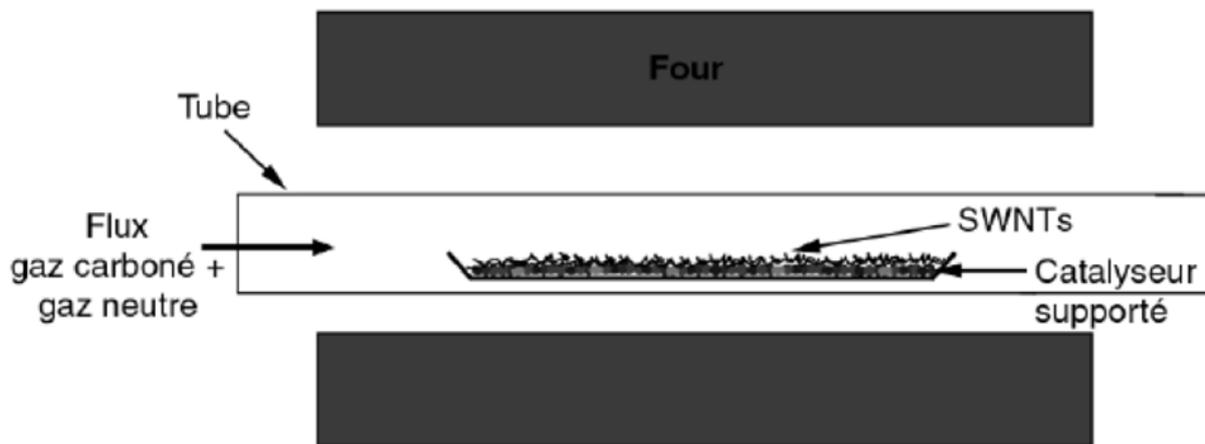


Figure 1.1.12 : Schéma de fonctionnement de la synthèse par dépôt catalytique^[20].

Un gaz carboné (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) constitue la source de carbone. Ce gaz est décomposé à une température de l'ordre de 750 à 1200 K par des nanoparticules de catalyseur (à base de métaux de transition) pour former du carbone atomique qui, en se recombinant, conduit aux nanotubes. Au fur et à mesure de la synthèse, les nanotubes se déposent sur les particules de catalyseur pour finalement les recouvrir complètement. Le catalyseur est alors empoisonné. Pour remédier à cet inconvénient, on synthétise les particules de catalyseur directement dans le réacteur, et ce continuellement au cours de la synthèse. Pour cela, on injecte dans le milieu réactionnel un gaz organométallique qui, par décomposition, libère des atomes métalliques. Ces atomes s'agrègent et forment de petites particules à partir desquelles la croissance des nanotubes mono paroi débute. Des nanotubes isolés, renfermant à l'une de leurs extrémités une particule métallique, sont parfois obtenus. Les paramètres de synthèse dans ce procédé sont la nature (méthane, éthylène,

benzène, ...), la pression et le débit du gaz carboné, la composition (Fe, Ni, Co, Mo, ...), la technique de préparation et le support du catalyseur, ainsi que la température du four.

Le procédé HiPCO (High Pressure of CO) appartient à cette dernière catégorie de procédés thermiques, le Fe(CO)₅ constituant la source de catalyseur et le CO la source de carbone. Il est réputé pour conduire à des SWNT propres et relativement purs, avec une conversion totale du carbone en nanotubes. Une grande partie des articles consacrés à la fonctionnalisation et à la mise en forme de SWNT utilise des nanotubes obtenus par ce procédé au sein de la société Unidym (anciennement Carbon INC.), antenne de l'université de Rice (Texas). Afin de bénéficier au mieux de ces données, nous avons choisi de travailler entre autres (CoMoCAT, arc électrique) avec les nanotubes HiPCO pour l'étude de la fonctionnalisation.

1.1.4 Propriétés optiques

Comme il a été mentionné en 1.1.2, les nanotubes de carbone sont décrits électroniquement par la théorie des liaisons fortes et présentent un diagramme de bande avec des singularités de Van Hove^[17, 18], qui varie selon le type (n,m) de nanotube. Le gap pour les semi-conducteurs est inversement proportionnel au diamètre du tube. On peut dans le cadre de cette théorie montrer que les transitions dipolaires permises ont lieu entre les différentes singularités et, en reprenant les notations avancées en 1.1.2, on peut calculer les différentes énergies de transition à partir de celle du graphène (nanotube de rayon de courbure infini) :

$$E_{11} = E_{gap} = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d_1} \text{ et } E_{zz} = z \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d_1}$$

Où γ_0 est l'intégrale de transfert entre les orbitales π de deux atomes de carbone adjacents, a_{C-C} est la distance entre ces deux mêmes atomes de carbone, z un entier positif pour les nanotubes semi-conducteurs et un multiple de 3 pour les nanotubes métalliques et d_1 est le diamètre du tube. Les trois premières transitions apparaissent respectivement dans le proche infrarouge, le visible et l'ultraviolet.

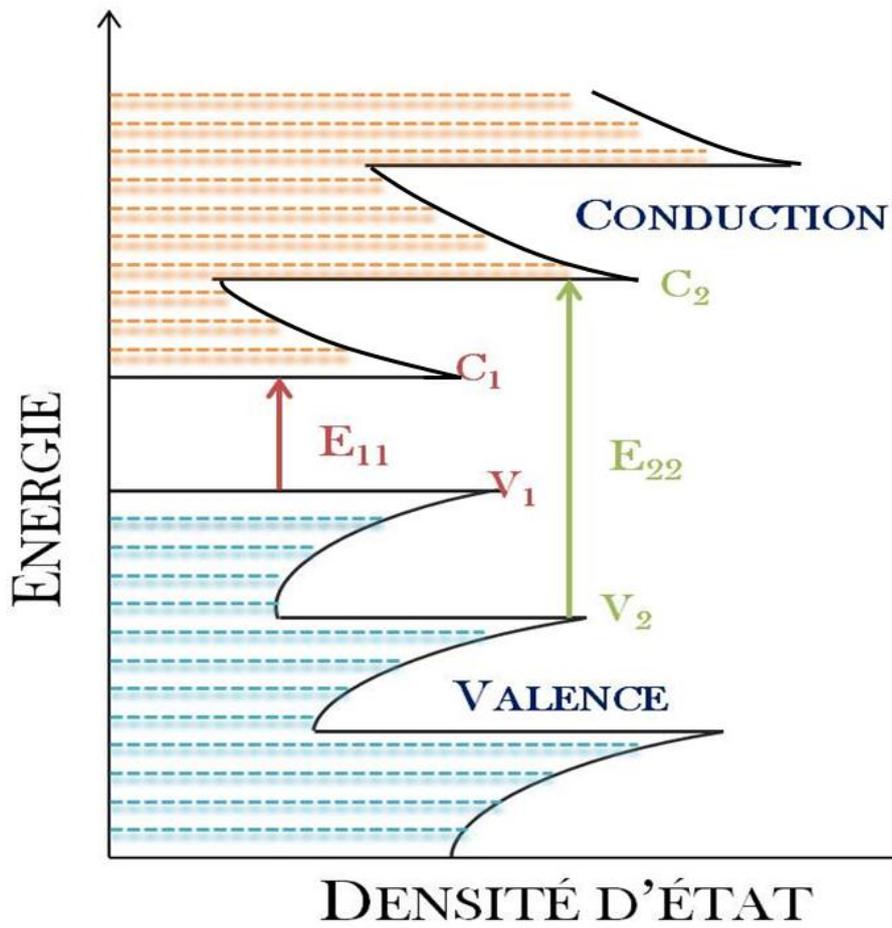


Figure 1.1.13: Diagrammes de bandes d'un nanotube de carbone de type semi-conducteur. Les transitions entre singularités de Van Hove du type E_{11} et E_{22} sont respectivement représentées en rouge et en vert.

Comme il a été mentionné en 1.1.2, dans le cadre de l'approximation linéaire utilisée pour passer de la structure du graphène à celle des nanotubes, ces énergies inter-singularités ne dépendent que du diamètre. Ainsi, de façon assez naturelle, un chercheur du nom de Kataura^[26] a recensé théoriquement la variation de ces énergies en fonction du diamètre dans des courbes qui portent désormais son nom et qui sont largement utilisées en spectroscopie des nanotubes (Fig. 1.1.14).

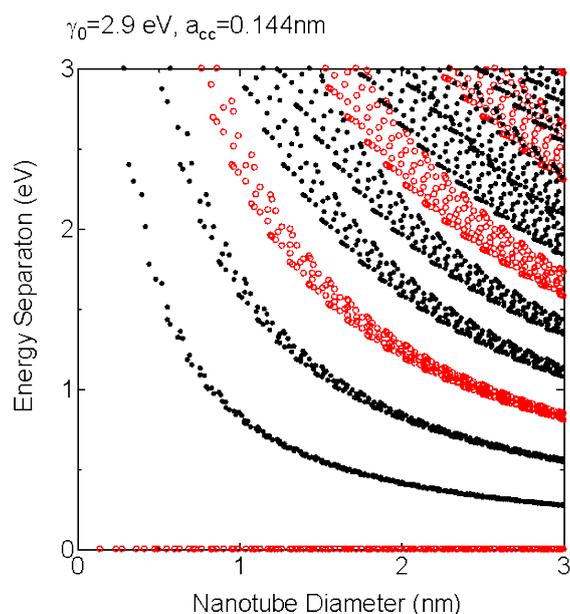


Figure 1.1.14 : Courbes de Kataura théoriques représentant la variation des énergies inter-singularités en fonction du diamètre du nanotube considéré. Les valeurs des paramètres utilisés sont données au-dessus du graphique^[26].

Malgré leur très large utilisation, ces courbes ont été améliorées pour mieux reproduire les spectres expérimentaux. Trois corrections principales ont été introduites afin d'enrichir le modèle simple du feuillet de graphène replié sur lui-même. La première correction consiste à revenir sur l'approximation précédemment faite d'une surface d'énergie conique pour le graphène replié au voisinage du point K. En effet, pour des nanotubes de petit diamètre, les courbes d'iso énergie au voisinage du point K ne sont plus des cercles centrés en K mais adoptent une forme triangulaire. Cet effet, rapporté dans la littérature sous le nom de *trigonal warping*, conduit à un dédoublement des singularités de van Hove^[27]. Du fait du *trigonal warping*, les énergies des transitions inter singularités de van Hove vont perdre leur simple dépendance hyperbolique en fonction du diamètre.

La deuxième correction revient sur l'approximation la plus importante effectuée dans le cadre du modèle du repliement de zone, qui consiste à ne considérer, malgré la courbure de la feuille de graphène, que les interactions entre orbitales atomiques de symétrie π ^[16]. La courbure du feuillet, importante pour les tubes de petits diamètres, conduit à un abaissement de la symétrie et à une hybridation entre les orbitales du squelette σ et celles de symétrie π . Ceci revient à attribuer un caractère sp^3 partiel aux orbitales responsables de la conduction. La géométrie optimale fait alors apparaître des liaisons C-C inéquivalentes au sein d'un même nanotube. La prise en compte de cette hybridation dans un calcul de type liaisons fortes

s'effectue en étendant la base d'orbitales choisie aux orbitales atomiques 2s, 2px, 2py et 2pz. Les intégrales de transfert et de recouvrement utilisées dans le cadre de ce modèle des liaisons fortes étendu (Extended Tight Binding) varient avec la distance C-C et sont préalablement estimées par un calcul DFT optimisant la structure. Ce modèle conduit à des courbes de Kataura révisées dont l'allure diffère significativement des premières (Fig. 1.1.15). Elles font apparaître des familles de nanotubes dont les énergies E_{ii} varient de la même manière en fonction de l'inverse du diamètre. Chacune de ces familles est constituée de nanotubes dont les indices (n, m) sont tels que $2n + m = a$ où a est un paramètre constant au sein d'une famille, mais variant d'une famille à l'autre.

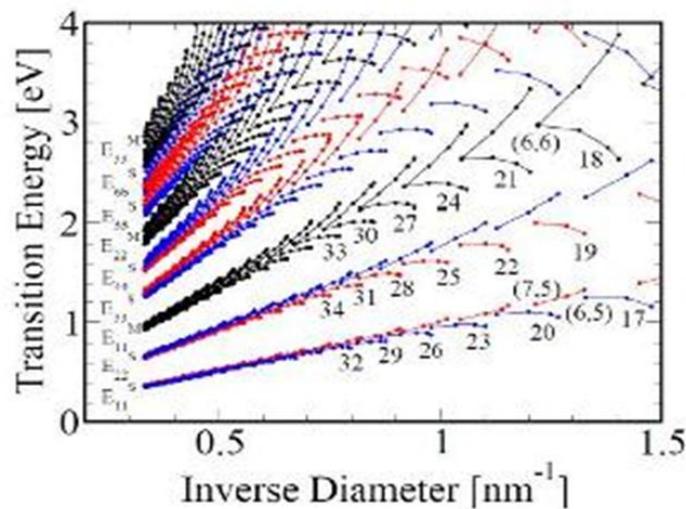


Figure 1.1.15 : Courbes théoriques de Kataura révisées dans le cadre du modèle ETB^[27].

De nombreux groupes de recherche ont alors cherché à reproduire expérimentalement ces résultats. Un problème majeur s'est posé à eux: les nanotubes ont une forte tendance à s'agréger entre eux sous forme de fagots, de par une forte interaction dipolaire (van der Waals) entre les parois des différents tubes. Ainsi, dans un échantillon de nanotubes, les nanotubes semi-conducteurs dont on devrait pouvoir observer les propriétés d'absorption et de photoluminescence (ou fluorescence) ne renvoient aucun signal. En effet, la proportion de nanotubes métalliques/semi-conducteur étant de 1/2, lors de la formation de fagots les nanotubes semi-conducteurs sont forcément (de manière statistique) en contact avec un métallique. Ainsi les processus radiatifs au sein des nanotubes semi-conducteurs sont inhibés via un transfert d'énergie vers les SWNT métalliques qui relaxent de façon non-radiative.

Pour pallier ce problème, O'Connel et al ^[28, 29] ont eu l'idée de séparer les nanotubes à l'aide de micelles en solution aqueuse. L'idée consiste à placer les SWNT dans de l'eau

lourde contenant un surfactant à 1 ou 2% en masse, puis à soumettre cette solution aux ultrasons afin de rompre les fagots et d'isoler les nanotubes dans des micelles (l'interaction nanotube-surfactant et les types de surfactant sont explicités en 1.1.6). Ils ont ainsi pu observer pour la première fois les spectres d'absorption et d'émission des SWNT (Fig. 1.1.16).

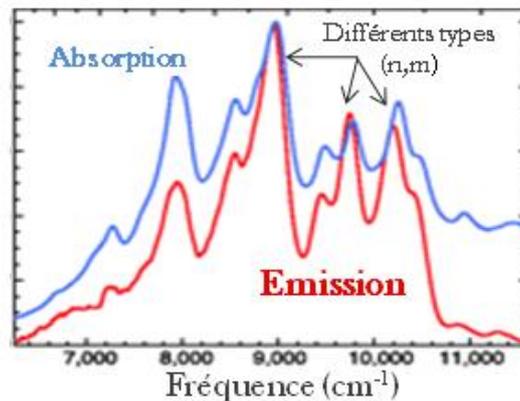


Figure 1.1.16 : Spectre d'absorption et d'émission d'une solution de nanotubes HiPCO dans une solution aqueuse contenant du SDS excitée à 532 nm^[28, 29].

Dès lors, il a été possible de comparer les résultats expérimentaux aux courbes de Kataura, et celles-ci ont rencontré un grand succès car elles ont permis de retrouver la plupart des données expérimentales obtenues par photoluminescence. Malgré cela, bien qu'elles traduisent de manière satisfaisante le comportement de familles observé en spectroscopie de photoluminescence, les énergies de transition calculées par le modèle ETB diffèrent encore légèrement de celles déterminées expérimentalement. Ces différences ont été attribuées à la non prise en compte de la répulsion inter électronique, à l'attraction de la paire électron-trou (exciton) générée lors de la transition électronique, et au surfactant. Ces effets ont été regroupés dans la littérature sous le nom de « *many body effects* » (MB)^[30].

Un problème plus important subsiste lors de l'identification des SWNT à l'aide des courbes de Kataura : les énergies des bandes observées nous renseignent seulement sur le diamètre du nanotube et non pas sur son type (n,m) ou sa chiralité (à un même diamètre peuvent correspondre plusieurs chiralités). Une méthode expérimentale a alors été envisagée par le groupe de Weisman^[28, 31], consistant à recenser la variation de l'intensité de photoluminescence des SWNT en fonction des longueurs d'ondes d'excitation (calibrée pour sonder les valeurs correspondant à E₂₂) et d'émission (correspondant à E₁₁ en vertu de la règle de Kasha^[32]). On obtient ainsi, à partir d'un échantillon de nanotube, un spectre 3D nous

révélant la composition exacte de l'échantillon étudié (Figure 1.1.17). On peut observer sur ce spectre que plusieurs types (n,m) de SWNT sont présents, et que les (7,5), (7,6) et (8,6) sont en grande majorité par rapport aux autres. Ils ont ainsi obtenu ce qu'ils ont appelé une courbe empirique de Kataura^[31] qui recense tous les types de tubes observables en fonction des longueurs d'ondes d'excitations utilisées et d'émission observées.

Afin de réaliser une parfaite attribution des types de nanotubes étudiés lors de nos travaux et de ne pas être seulement limités à la connaissance des diamètres, nous avons donc décidé de nous baser sur ces résultats empiriques de photoluminescence, à la fois plus précis et plus en adéquation avec l'utilisation de surfactants que nous ferons. Il est néanmoins nécessaire de préciser que cette méthode ne permet d'observer que les nanotubes de type semi-conducteur, et ce à condition que la longueur d'onde d'excitation utilisée coïncide avec celle correspondant au gap des nanotubes à considérer.

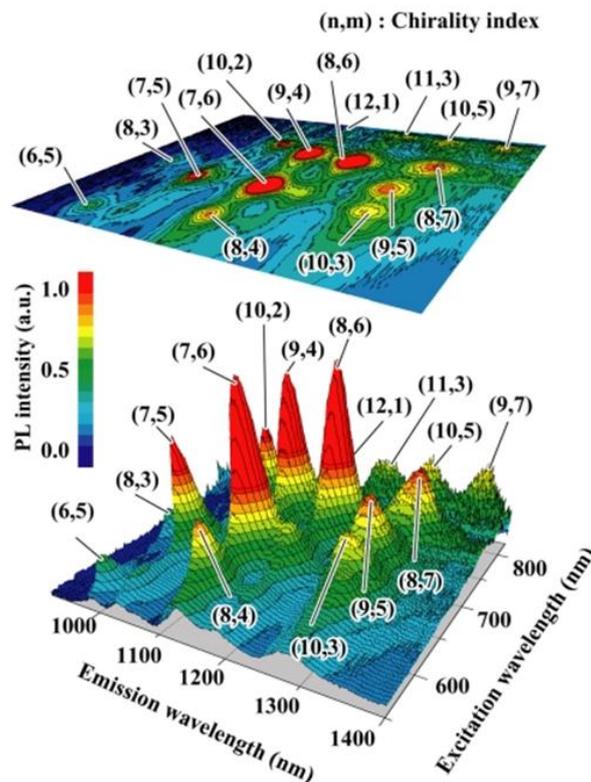


Figure 1.1.17: Spectre 3D représentant la variation de l'intensité d'émission d'un échantillon de nanotubes de carbone HiPCO en suspension dans une solution de SDS/D₂O en fonction des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission. Chacun des pics apparents correspond à un différent type (n,m) de nanotubes de carbone. Le plan au-dessus correspond à une cartographie à 2D du même système^[27, 28, 31].

1.1.5 Propriétés de transport

Avant de présenter dans le détail certaines des propriétés électriques des SWNT, citons quelques-unes des plus remarquables d'entre elles :

- leur conductivité, supérieure à celle du cuivre et 70 fois supérieure à celle du silicium.
- leur mobilité, la plus grande jamais mesurée ($100\,000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) après celle du graphène.
- leur supraconductivité à basse température
- leur émission de champ extrêmement localisée

Les nanotubes de carbone, comme toutes les entités macroscopiques, peuvent être caractérisés par un ensemble de propriétés électriques – résistance, capacité et inductance – déterminées par la structure intrinsèque du nanotube et par ses interactions avec son environnement. Ce sont des matériaux uniques pour le transport de charges car celles-ci possèdent un libre parcours moyen (le long de l'axe du tube) de l'ordre du micromètre.

Le transport électronique au sein des SWNT est affecté en premier lieu par la diffusion des électrons liée aux défauts et aux vibrations du réseau, qui génèrent une résistance, similaire à celle que l'on rencontre dans les matériaux solides. Plus le diamètre du SWNT augmente, plus l'influence des défauts diminue car l'influence de la fonction d'onde (localisée sur la circonférence du tube) sur le transport est diminuée par la même occasion^[33]. Les nanotubes privilégiés dans les dispositifs électroniques sont donc des nanotubes de diamètres relativement importants ($d_{\text{CNT}} \sim 1.2 \text{ à } 2.0 \text{ nm}$).

En raison d'une diffusion élastique faible dans les nanotubes, le transport est également limité par les phénomènes de diffusion inélastique. Ces processus dépendent fortement de l'énergie (ou bias appliqué) des porteurs. Pour des faibles températures et des bias faibles, seuls des phonons acoustiques de basse énergie sont susceptibles de provoquer une diffusion des électrons. On a donc une mobilité des porteurs inversement proportionnelle à la température dans les nanotubes, contrairement aux autres matériaux semi-conducteurs où on a plutôt une dépendance de la mobilité en $1/T^5$. Ceci explique la très grande mobilité des porteurs à basse température dans les nanotubes par rapport aux autres matériaux. Pour des températures plus élevées, on rencontre des phonons optiques^[34-37] responsables de la diffusion des porteurs. Ce nouveau phénomène de diffusion est de deux ordres de grandeurs plus important que le précédent à température ambiante. Enfin, pour des énergies de porteurs

très élevées (bias élevé) on peut rencontrer un phénomène d'excitation par impact (analogue à l'ionisation par impact dans les matériaux macroscopiques) ^[38-42], lui-même encore supérieur de deux ordres de grandeur au précédent. Au final, la longueur effective de diffusion L_{eff} , correspondant à la longueur sur laquelle un électron peut se déplacer dans un SWNT sans être diffusé s'exprime de la manière suivante :

$$L_{eff}^{-1} = L_{él}^{-1} + L_{ac}^{-1} + L_{op}^{-1} + L_{exc}^{-1}$$

où él fait référence au phénomène de diffusion élastique, et ac, op et exc aux phénomènes de diffusion inélastiques dus aux phonons optiques et acoustiques ainsi qu'à l'excitation par impact. Cette longueur effective de diffusion est de l'ordre du micromètre dans des SWNT métalliques et de quelques centaines de nanomètres dans les semi-conducteurs.

Cependant la monodimensionnalité des nanotubes et la force des liaisons covalentes impliquées entre les atomes de carbones minimisent drastiquement l'effet de ces phénomènes de diffusion. En effet, la diffusion à petits angles n'est pas autorisée dans les matériaux à 1D et seuls les mouvements d'avant en arrière des porteurs (électrons ou trous) sont permis.

L'obstacle le plus important au transport réside en fait dans l'existence de contacts entre le nanotube (1D) et des objets macroscopiques tridimensionnels comme des électrodes métalliques^[43, 44]. Le confinement des électrons au niveau de la circonférence du nanotube génère un petit nombre d'états discrets (ou modes) qui se recouvrent avec le continuum d'états des électrodes métalliques. La différence entre le nombre d'états susceptibles de transporter le courant dans les nanotubes et ceux des électrodes conduit à l'existence d'une résistance de contact quantifiée R_Q . La valeur de cette résistance est déterminée par le nombre de modes, M , du nanotube qui ont leur énergie comprise entre les niveaux de Fermi des électrodes :

$$R_Q = \frac{h}{2e^2M}$$

Par exemple, pour un nanotube métallique pour lequel $M=2$, R_Q vaut $6,45\Omega$. Bien entendu, il existe en plus de cette résistance quantifiée d'autres résistances de contact comme celle attribuable à la présence d'une barrière Schottky à une interface métal-semi-conducteur (voir 1.2), ou celle due à de mauvais contacts.

Lorsque la seule résistance présente est R_Q , le transport dans le nanotube est qualifié de balistique : il n'y a pas de diffusion des porteurs, ni de dissipation d'énergie au sein du SWNT. Ce régime de transport extrêmement utile n'est accessible que dans des matériaux monodimensionnels comme les nanotubes. La longueur maximale sur laquelle un nanotube

peut se comporter comme un conducteur balistique dépend de ses défauts de structure, de la température et de l'amplitude du champ électrique appliqué. De manière générale, on peut obtenir un transport balistique dans des nanotubes courts, sur des longueurs ≤ 100 nm. Dans les nanotubes plus longs, ou si l'on applique un champ électrique élevé, on observe de nombreux chocs liés aux défauts et le transport est alors limité par la diffusion. Les porteurs ont donc une mobilité limitée, mais qui reste tout de même jusqu'à mille fois supérieure à celle du silicium.

La structure électronique intrinsèque des SWNT, et notamment sa densité d'états (voir 1.1.2), conduit aussi à l'existence d'une capacité indépendante des phénomènes électrostatiques. Cette capacité quantique notée C_Q est faible, de l'ordre de 10^{-16} F. μm^{-1} ^[45]. En plus de cette capacité, lorsqu'un nanotube est intégré à un édifice plus important, il possède une capacité électrostatique C_G issue d'un couplage avec les conducteurs environnants, qui dépend donc de la géométrie du dispositif et de son environnement diélectrique. Dans un transistor à effet de champ de type MOSFET (voir 1.2), $C_G \sim 1/l_{\text{isolant}}$ où l_{isolant} est l'épaisseur de la couche isolante du transistor. Dans les transistors à nanotubes de carbone du même type la géométrie du système conduit à des variations plus faibles de C_G , et on a $C_G \sim 1 / \ln(l_{\text{isolant}})$. C_G et C_Q sont couplés en série – $1/C_{\text{tot}} = 1/C_G + 1/C_Q$ – et la capacité dominante est donc la plus faible. Ainsi, selon la taille du dispositif, l'une ou l'autre des capacités peut dominer, C_Q étant dominant pour les FET miniaturisés.

Enfin, les nanotubes possèdent une inductance, qui correspond à une résistance aux changements dans le flux des charges circulant en leur sein^[46]. Il existe à nouveau une composante classique L_C et une composante quantique L_K contribuant à cette inductance. L_K correspond à la résistance aux changements d'énergie cinétique des électrons circulant dans le tube, et est proportionnelle à la densité d'états de celui-ci. L_C dépend quant à elle du diamètre du tube, de la géométrie de la structure et de la perméabilité du milieu. L'inductance totale est dominée par la plus importante des deux composantes, à savoir L_K ($L_K \sim 16$ nH. μm^{-1} , $L_C \sim 1$ nH. μm^{-1}).

On s'aperçoit donc que pour effectuer des mesures électriques de transport dans les nanotubes de carbone, il est important de tenir compte de tous ces phénomènes. Il va être nécessaire d'éviter à la fois une surchauffe des circuits et d'imposer un bias trop important pour limiter la diffusion. Il va également être nécessaire de minimiser l'influence des contacts sur le transport des porteurs en choisissant des matériaux appropriés. Ces considérations seront prises en compte lors de l'élaboration de nos systèmes.

1.1.6 Fonctionnalisation externe

Du fait de leur structure graphitique, les nanotubes de carbone ont une très forte tendance à s'agréger sous la forme de fagots de nanotubes parallèles, dont la cohésion est assurée par π -stacking^[47, 48]. Ce phénomène d'agrégation est à l'origine de la très faible solubilité des nanotubes dans la plupart des milieux, polaires ou apolaires, la mise en solution nécessitant la rupture des liaisons de van der Waals agissant sur toute la longueur des tubes. Les premières fonctionnalisations chimiques apparues dans la littérature étaient destinées à améliorer la solubilité des nanotubes, l'introduction de groupements fonctionnels sur les parois des tubes ayant une double fonction : améliorer l'affinité du nanotube pour le solvant désiré et réduire les interactions responsables de la cohésion des fagots. Par la suite, les stratégies de fonctionnalisation ont été tournées vers l'assemblage sur les nanotubes de modules présentant des propriétés intéressantes (luminescence ou catalyse par exemple).

Les principales stratégies de fonctionnalisation externes rencontrées dans la littérature seront présentées ici. L'examen des potentialités de ces méthodes, de leur difficulté de mise en œuvre et de la qualité des matériaux ainsi obtenus conduira à la formulation de nos propres stratégies de fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des molécules aux propriétés magnétiques ou optiques notables.

1.1.6.1 Fonctionnalisation covalente

Les méthodes de fonctionnalisation covalentes ont suscité un vif intérêt dès l'apparition des premiers articles de dérivation chimique des nanotubes aux alentours de 1999^[49]. Elles s'appuient sur des réactions classiques de la chimie organique, principalement de deux types : les créations de liaisons C-C et les dérivations de fonctions acide carboxylique.

1.1.6.1.1 Création de liaisons C-C

On regroupe dans cette classe de fonctionnalisations une grande diversité de réactions: les réactions avec des équivalents de carbanions ou de carbocations (addition de butyllithium à une solution de SWNT^[50], utilisation de polymères organiques déprotonés par des hydrures^[51]), les cycloadditions (cycloadditions [2+1] avec des carbènes, [2+2] avec des

ylures d'azométhine et des réactions de Diels Alder avec des diènes ^[48, 54]), les couplages radicalaires (réduction électrochimique des sels d'aryl diazonium (Fig. 1.1.18)^[52], fonctionnalisation par des chaînes aliphatiques^[53]) ou avec des carbènes^[48].

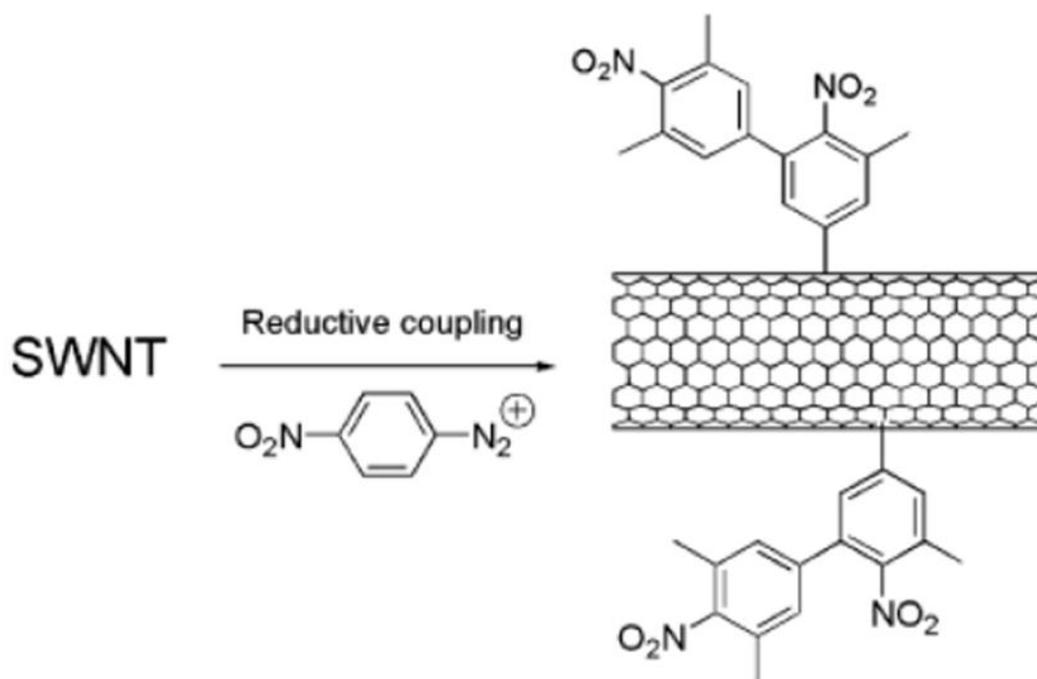


Figure 1.1.18 : Fonctionnalisation électrochimique d'un nanotube par un sel d'aryl diazonium^[52].

1.1.6.1.2 Dérivation de fonctions acide carboxylique

La première étape de ce type de fonctionnalisation covalente consiste à créer des fonctions acides carboxyliques en surface des nanotubes. Pour cela, on porte au reflux le matériau brut dans de l'acide nitrique concentré pendant plusieurs jours^[48]. Il s'agit d'une procédure identique à celle employée pour se débarrasser des particules de catalyseur et purifier les nanotubes. Le mécanisme supposé dans la littérature pour cette réaction implique l'attaque par l'acide oxydant de carbones situés dans des défauts cristallins. Ces zones sont plus réactives vis-à-vis de l'oxydation, et des carbones sp^3 sont alors créés sous forme d'acides carboxyliques de surface, brisant localement la conjugaison. On peut atteindre des concentrations d'acides carboxyliques en surface de l'ordre de 15%^[55].

Ces fonctions acides carboxyliques en surface des nanotubes peuvent être dérivées ou déprotonnées comme n'importe quel acide carboxylique libre permettant ainsi la solubilisation des SWNT en milieu organique^[48, 56]. Elles peuvent aussi être couplées à

d'autres fonctions afin de greffer d'autres substrats comme des nanoparticules sur les SWNT^[57] (Fig. 1.1.19) ou des métaux de transition^[58-61].

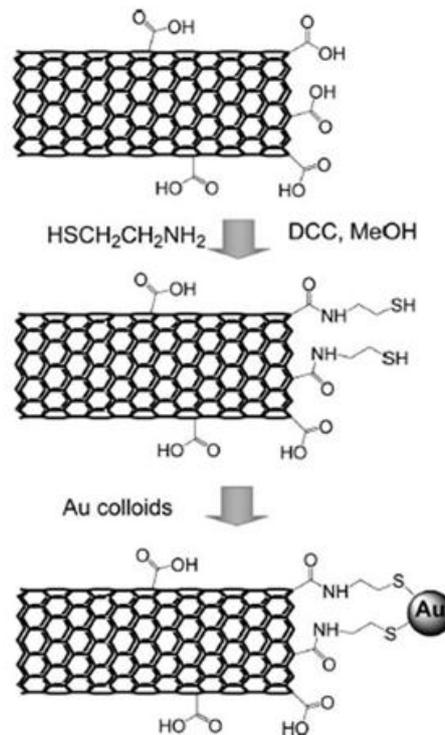


Figure 1.1.19: Procédé permettant l'attachement de manière covalente de nanoparticules d'or à des SWNT fonctionnalisés par des groupes amino ou mercapto^[57].

1.1.6.1.3 Bilan sur les méthodes de fonctionnalisation covalente

Comme nous l'avons vu, les méthodes de fonctionnalisation covalente permettent de réaliser une grande variété de réactions chimiques. A priori, n'importe quel objet inorganique doit pouvoir être greffé sur un SWNT à l'aide de ces réactions. Il suffit de choisir le bon agent de couplage bifonctionnel, qui puisse s'ancrer d'un côté sur le nanotube et de l'autre sur l'objet et qui soit compatible avec les contraintes sur les conditions de réaction de chacun des modules à associer. Néanmoins, ces réactions présentent une caractéristique extrêmement limitante qui doit être prise en compte dans le cadre du greffage d'objet magnétique et du couplage de ce centre magnétique avec les électrons de conduction du SWNT. Cette limitation réside dans l'introduction par ces méthodes de fonctionnalisation d'une très grande quantité de défauts électroniques sur les parois des nanotubes^[47] (hybridation des carbones passant de sp^2 à sp^3) détériorant ainsi leurs propriétés de conduction jusqu'à les rendre parfois

quasi-inexistantes (< 5% conduction initiale). Une autre approche doit donc être envisagée afin de réaliser des assemblages non-invasifs vis-à-vis des propriétés électroniques et donc de transport des nanotubes.

1.1.6.2 Fonctionnalisation non covalente

La fonctionnalisation non-covalente peut se diviser en deux catégories : fonctionnalisation sur la surface interne du nanotube et fonctionnalisation sur la surface externe^[47]. La cavité interne des nanotubes de carbone étant trop peu spacieuses pour les molécules étudiées lors de cette thèse, seule la fonctionnalisation sur la surface externe sera considérée ici. Ces méthodes sont majoritairement basées sur des interactions de type dipolaire (van der Waals) entre la surface hydrophobe des nanotubes et des molécules présentant de longues chaînes aliphatiques ou des cycles aromatiques. On trouve également dans la littérature des exemples de fonctionnalisations reposant sur des liaisons hydrogène ou des interactions purement électrostatiques.

1.1.6.2.1 Interaction hydrophobe avec des surfactants, des polymères ou des biomolécules

De même que dans le cas de la fonctionnalisation covalente, les premiers efforts de fonctionnalisation non covalente ont été consacrés à la solubilisation de nanotubes individuels^[47]. L'adsorption de molécules amphiphiles en surface des nanotubes permet leur mise en solution dans l'eau : la queue hydrophobe du surfactant s'enroule de façon plus ou moins anarchique autour de la paroi du nanotube tandis que la tête hydrophile interagit avec l'eau. Les nanotubes sont donc solubilisés sous forme de micelles. Ils sont « isolés » dans ces capsules, empêchant ainsi la formation de fagots^[62-64]. On parle alors d'une suspension aqueuse de SWNT.

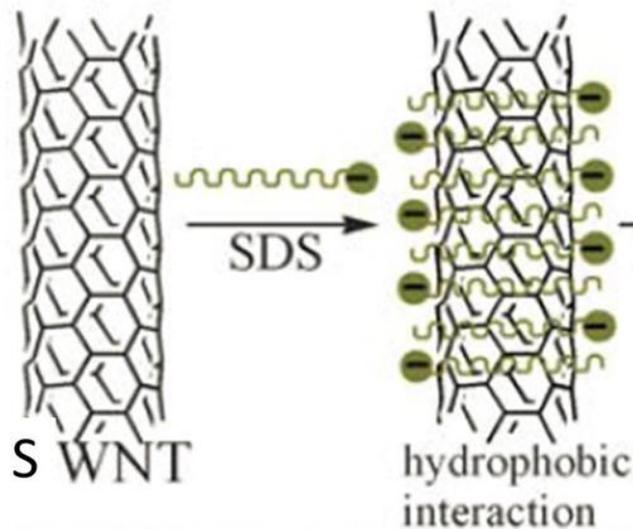


Figure 1.1.20 : Interaction entre un SWNT et des molécules de SDS (surfactant) permettant la solubilisation du nanotube en milieu aqueux^[62].

D'après la littérature, les surfactants les plus utilisés sont le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le déoxycholate de sodium (DOC). Un surfactant un peu moins utilisé mais un peu plus efficace est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Il permet de solubiliser de plus grandes quantités de SWNTs dans l'eau, et les solutions restent stables sur des périodes plus longues^[47, 62, 63]. Ceci est dû à la présence d'un noyau aromatique à proximité de la tête polaire du SDBS qui permet une organisation en forme d'hémicycle des molécules de surfactant en surface du nanotube, favorable d'un point de vue enthalpique.

Plus récemment^[59, 65-68], ces mêmes surfactants ont été employés pour réaliser des assemblages in-situ entre des nanoparticules et des MWNT. Les groupes sulfates du SDS permettent par exemple l'adsorption de Ruthénium ou de Palladium.

La mise en solution de nanotubes peut également être réalisée grâce à l'utilisation de polymères amphiphiles à la place des molécules de surfactants^[47, 69, 70]. Ceux-ci s'enroulent spontanément en une hélice autour des SWNT et on limite le nombre de modules à associer par rapport au cas des surfactants, rendant la formation de l'espèce soluble beaucoup plus probable. Les solutions de SWNT obtenues sont stables sur des périodes bien plus longues qu'avec le SDS et les plus stables d'entre elles ont été obtenues avec des polymères présentant des fonctions aromatiques qui engagent des liaisons de π -stacking efficaces avec les parois des nanotubes^[71] (1.6.2.2).

La fonctionnalisation par des polymères permet non seulement la mise en solution en milieu aqueux ou organique mais elle permet aussi d'ancrer d'autres fonctions sur les

nanotubes via une interaction avec le polymère. Ainsi, après avoir les avoir fonctionnalisés par un polymère polycationique, Kane et collaborateurs puis Liz-Márzan et collaborateurs, sont parvenus à ancrer en surface de SWNTs des nanoparticules d'or négativement chargées par interaction électrostatique avec la couche de polymère (Fig. 1.1.21)^[69, 72]. D'autres ont assemblé des nanoparticules de CdSe, Pt, Fe₃O₄ ou TiO₂ à l'aide de polymères tels que le PDDA^[73], le polybenzimidazole ou PBI^[74, 75], l'acide polyacrylique ou PAA^[76] et un polyglycidol modifié à l'aide de pyrène^[77].

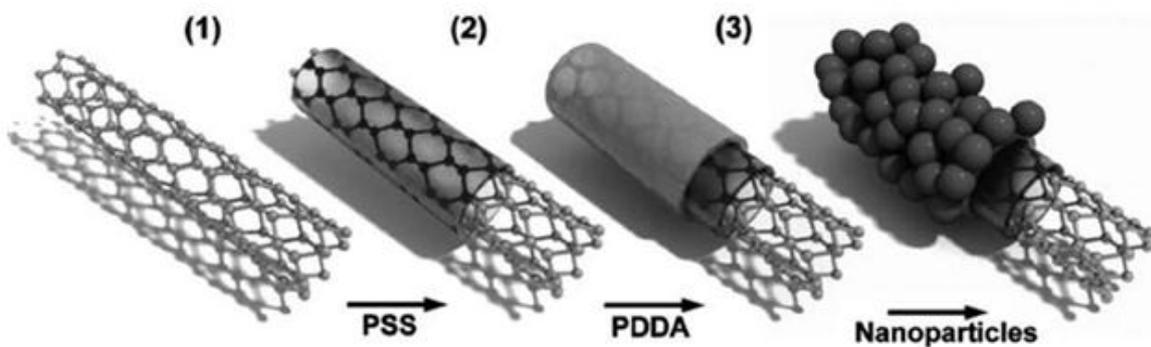


Figure 1.1.21 : Ancrage de nanoparticules d'or sur nanotubes recouverts de polyélectrolyte. PSS: Poly (sodium styrene sulfonate), PDDA: Poly(chlorure de dimethyldiallylammonium)^[69, 72].

Enfin, dans l'optique actuelle de rapprocher les phénomènes chimiques de ceux du corps humain, de nombreuses biomolécules ont été utilisées afin de fonctionnaliser les tubes. Il a été montré que de nombreuses protéines ont de fortes affinités pour les nanotubes^[78]. Ceci s'avère extrêmement intéressant puisque les protéines ont la propriété de contrôler la nucléation et la croissance de certaines structures inorganiques avec une précision unique. Il devrait alors être possible de combiner des fonctions biotiques et abiotiques dans des nanohybrides inorganiques à base de nanotubes générés biologiquement. Ainsi, l'ADN simple brin, qui possède des nucléotides aromatiques a été employé avec succès dans le but d'obtenir des SWNTs biocompatibles et solubles en milieu biologique^[79-81].

1.1.6.2.2 Interaction avec des molécules aromatiques

Les molécules aromatiques en phase gazeuse s'adsorbent spontanément sur les parois des SWNT et l'amplitude de l'interaction est fortement corrélée au paramètre de Hammett (dépendant du substituant) de la molécule considérée^[82]. De même, comme nous venons de le voir brièvement au paragraphe précédent, la mise en solution de nanotubes par fonctionnalisation avec un polymère est optimale en présence de groupements aromatiques dans le squelette carboné.

Ce phénomène d'adsorption entre molécules aromatiques et nanotubes de carbone porte l'appellation de π -stacking. L'origine de ce phénomène, encore controversée^[83, 84], réside à la fois dans une interaction orbitalaire entre les orbitales π (comme son nom l'indique) de deux entités, et dans une interaction de type quadripolaire entre les nuages électroniques de ces deux dernières. Les molécules de type aromatique sont donc des candidats naturels à l'obtention de telles interactions. Concernant les nanotubes, étant donné que chaque carbone n'est engagé que dans trois liaisons selon une hybridation pseudo- sp^2 , il existe une quatrième orbitale de type « p pure » pouvant contribuer à la fois à une interaction de type orbitalaire et à une interaction électrostatique quadripolaire avec d'autres espèces.

Cette affinité des nanotubes pour les groupements aromatiques par π -stacking est mise à profit dans des réactions de fonctionnalisation. Un groupement fonctionnel peut être introduit en forte concentration sur la surface du nanotube s'il est préalablement lié à une entité aromatique s'adsorbant fortement sur la paroi. Ainsi l'usage du pyrène en tant que lien non-covalent a été largement rapporté dans la littérature^[47, 79, 85, 86]. Guo et al.^[87] ont été les premiers à greffer des nanoparticules d'or sur des MWNT grâce à un dérivé thiolé du pyrène. Guldi et al.^[86] ont par la suite greffé des nanoparticules de CdTe sur des nanotubes grâce à une méthode de double fonctionnalisation. Les tubes ont été fonctionnalisés par un triméthylammoniumacétylpyrène, tandis que les particules de CdTe ont été fonctionnalisées par de l'acide thioglycolique, permettant ainsi une attraction électrostatique entre les deux fragments et la formation d'un nanohybride avec d'intéressantes propriétés photoélectrochimiques (Fig. 1.1.22.a).

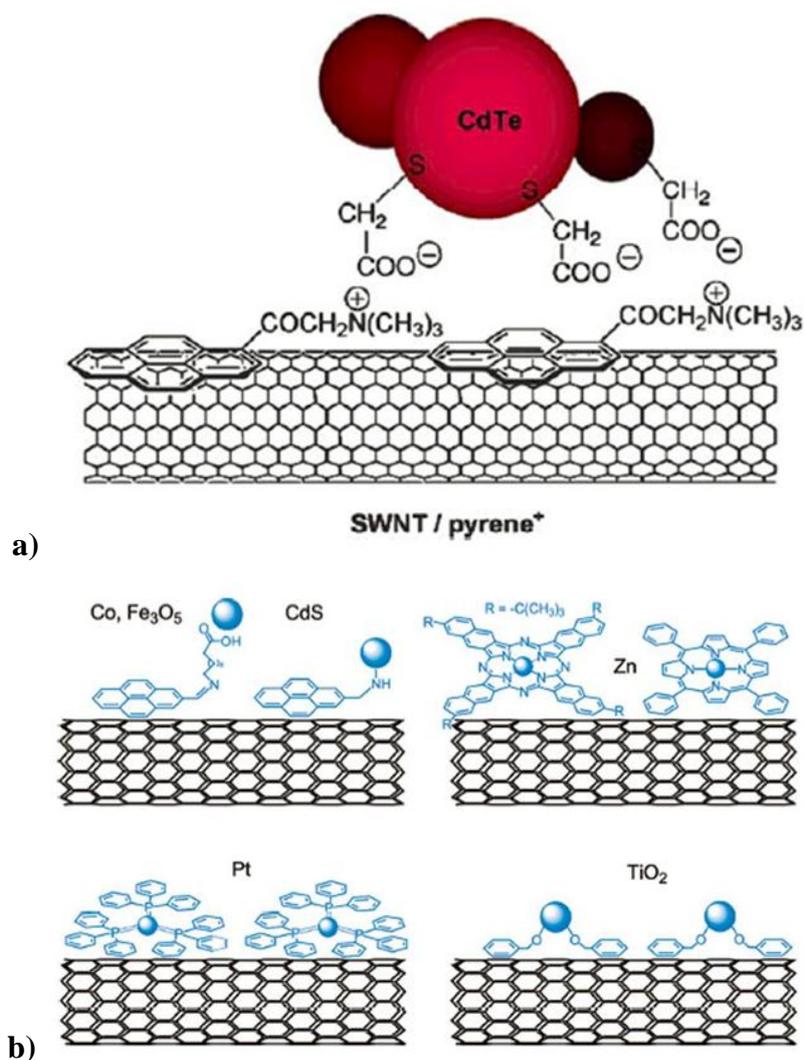


Figure 1.1.22: a) Structure des nanohybrides CdTe-SWNT entrant en interaction par l'intermédiaire d'un dérivé du pyrène. b) Exemple de molécules aromatiques permettant l'assemblage non covalent de nanoparticules sur des SWNT (dans l'ordre : dérivés du pyrène, porphyrines et phtalocyanines, triphénylphosphines et alcool benzylique)^[86, 88-93].

Des fonctionnalités intéressantes peuvent également être directement couplées aux nanotubes par π -stacking. Il suffit que le module portant la fonctionnalité soit lui-même fortement conjugué. Ainsi, plusieurs groupes ont greffé des porphyrines et des phtalocyanines, coordonnées à des métaux ou non, sur des SWNTs pour leur apporter des propriétés photophysiques originales (figure 1.1.22.b)^[27, 88-93]. Parmi les avantages majeurs de ces adduits générés, on distingue leur grande stabilité à la fois dans le temps et vis-à-vis des étapes de lavage ou filtration ainsi que d'intéressant transferts de charge ou d'énergie^[91, 93, 94] entre les molécules adsorbées et les SWNT.

1.1.6.2.3 Interaction avec une molécule chargée

Nous avons vu jusqu'à présent des stratégies de fonctionnalisation basées sur une interaction entre un greffon portant des groupements hydrophobes (chaînes aliphatiques, noyaux aromatiques) et la surface hydrophobe du nanotube. Depuis 2004, plusieurs groupes, travaillant principalement dans le domaine de la catalyse, ont rapporté la fonctionnalisation directe de nanotubes par des espèces inorganiques chargées. Bien que ces exemples soient à ce jour peu nombreux, nous nous y intéressons ici car ils illustrent une réactivité différente de celle majoritairement rapportée dans la littérature.

En 2006, deux groupes ont rapporté la fonctionnalisation de MWNTs par des polyoxométalates (POM) ^[95, 96]. De par leurs extraordinaires propriétés catalytiques, la mise en forme de polyoxométalates sur différents supports présentant des grandes surfaces spécifiques a suscité un vif intérêt. Il a été démontré que des hétéropolyanions s'adsorbent efficacement sur charbon actif et sur graphite ^[97, 98]. La nature de l'interaction n'est pas élucidée pleinement mais on suppose qu'elle relève d'un transfert de proton du polyoxométalate vers la surface carbonée, engendrant une attraction électrostatique entre la surface chargée positivement et le polyanion. Cette interaction peut également être vue comme une liaison hydrogène entre le polyoxométalate et la surface graphitique, basique au sens de Pearson.

Fei et al sont parvenus à fonctionnaliser des MWNTs par un polyoxométalate très acide, l'acide phosphotungstique, ce qui suggère un mécanisme de chimisorption similaire à celui supposé sur charbon actif. La répulsion électrostatique entre les polyanions greffés permet la solubilisation des nanotubes en milieu aqueux. Plus récemment encore ^[99], il a été montré qu'un POM à base de Fe_6 (Fig. 1.1.23) peut être greffé sur des SWNT, ouvrant grand la porte à des possibles couplages magnétiques entre ces espèces et les tubes.

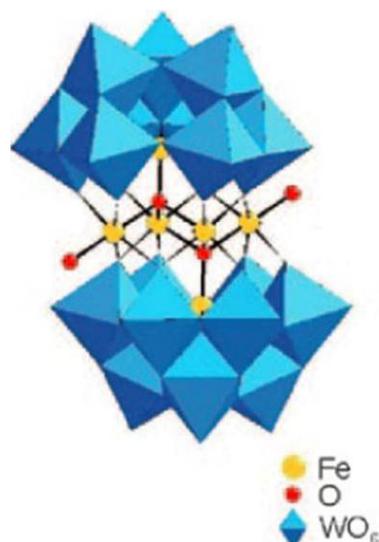


Figure 1.1.23: Polyoxométallate de Fe_6 ou polyoxoanion $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2]_{10}$ obtenu au LCI.

Enfin, plusieurs articles décrivent la fonctionnalisation de nanotubes de carbone, ou d'électrode de graphite ou de carbone vitreux modifiées par des nanotubes de carbone, par interaction directe avec le bleu de Prusse ^[100, 101].

1.1.6.3 Bilan sur les méthodes de fonctionnalisation non covalente

De même que pour les méthodes de fonctionnalisation covalente, les méthodes de fonctionnalisation non covalente sont suffisamment variées pour pouvoir envisager *a priori* de greffer n'importe quel objet magnétique ou non sur un nanotube. Cependant, un gros avantage inhérent à cette méthode est la possibilité de greffer directement des cycles aromatiques contenant les fragments magnétiques par π -stacking, sans avoir besoin de passer par un espaceur. Les fragments seront ainsi plus proches et plus à même d'interagir avec le courant de conduction du nanotube.

Les méthodes de fonctionnalisation non covalentes se distinguent également de leurs analogues covalentes sur deux autres points. D'une part, la littérature rapporte qu'elles introduisent des taux de défauts électroniques sur les nanotubes très réduits comparativement aux méthodes covalentes. Ceci s'avère être extrêmement intéressant puisque le transport au sein du SWNT ne serait que très peu modifié à la suite de l'assemblage d'un complexe, inorganique par exemple. D'autre part, elles emploient généralement des réactifs beaucoup plus doux, ce qui permet de contrôler de façon plus efficace les taux de fonctionnalisation et

ainsi de moduler finement les propriétés des objets construits. Ce dernier point est d'une grande importance pour les systèmes que nous nous proposons de synthétiser. En effet, afin d'explorer le couplage entre les électrons de conduction d'un nanotube et un ou des centres magnétiques greffés à sa surface, il est nécessaire à terme de pouvoir moduler le taux de couverture des parois.

Ainsi, parce qu'elles permettent un meilleur contrôle de la réaction de fonctionnalisation (proximité, non-invasion, conditions douces), seules les méthodes de fonctionnalisation non covalente sont utilisées dans ce travail.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [3] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- [4] P. Avouris, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 605-615.
- [5] K. Besteman, J. O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, C. Dekker, *Nano Lett* **2003**, *3*, 727-730.
- [6] P. Avouris, J. Chen, M. Freitag, V. Perebeinos, J. C. Tsang, *Phys Status Solidi B* **2006**, *243*, 3197-3203.
- [7] P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, *Nat Photonics* **2008**, *2*, 341-350.
- [8] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, P. H. Avouris, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1067-1071.
- [9] S. Liu, Q. Shen, Y. Cao, L. Gan, Z. X. Wang, M. L. Steigerwald, X. F. Guo, *Coordination Chem Rev* **2010**, *254*, 1101-1116.
- [10] G. L. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature* **1998**, *393*, 346-349.
- [11] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787-792.
- [12] K. Kostarelos, L. Lacerda, G. Pastorin, W. Wu, S. Wieckowski, J. Luangsvilay, S. Godefroy, D. Pantarotto, J. P. Briand, S. Muller, M. Prato, A. Bianco, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 108-113.
- [13] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *414*, 470-471.

- [14] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, *386*, 377-379.
- [15] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hofmann, *Vib Spectrosc* **2007**, *45*, 71-81.
- [16] G. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Gruneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl Phys Lett* **2004**, *85*, 5703-5705.
- [17] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys Rev Lett* **1997**, *78*, 1932-1935.
- [18] J. W. Mintmire, C. T. White, *Phys Rev Lett* **1998**, *81*, 2506-2509.
- [19] M. J. O'Connell, *Taylor and Francis* **2006**.
- [20] J. Gavillet, *Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie* **2001**.
- [21] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605-607.
- [22] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
- [23] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem Phys Lett* **1995**, *243*, 49-54.
- [24] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, *273*, 483-497.
- [25] H. J. Dal, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem Phys Lett* **1996**, *260*, 471-475.
- [26] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synthetic Met* **1999**, *103*, 2555-2558.
- [27] M. Burghard, *Surface Science Reports* **2005**, *58*, 1-109.
- [28] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **2002**, *298*, 2361-2366.
- [29] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. P. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **2002**, *297*, 593-596.
- [30] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari, *Phys Rev Lett* **2004**, *92*.
- [31] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1235-1238.
- [32] M. Kasha, *Faraday Society* **1950**, *9*, 14-19.
- [33] C. T. White, T. N. Todorov, *Nature* **1998**, *393*, 240-242.
- [34] Y. F. Chen, M. S. Fuhrer, *Phys Rev Lett* **2005**, *95*.
- [35] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, H. J. Dai, *Phys Rev Lett* **2004**, *92*.

- [36] J. Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Ustunel, S. Braig, T. A. Arias, P. W. Brouwer, P. L. McEuen, *Nano Lett* **2004**, *4*, 517-520.
- [37] Z. Yao, C. L. Kane, C. Dekker, *Phys Rev Lett* **2000**, *84*, 2941-2944.
- [38] T. Ando, *J Phys Soc Jpn* **1997**, *66*, 1066-1073.
- [39] J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris, *Science* **2005**, *310*, 1171-1174.
- [40] V. Perebeinos, P. Avouris, *Phys Rev B* **2006**, *74*.
- [41] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys Rev Lett* **2004**, *92*.
- [42] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, S. G. Louie, *Phys Rev Lett* **2004**, *92*.
- [43] M. Büttiker, *IBM J. Res. Dev* **1988**, *32*.
- [44] R. Landlauer, *IBM J. Res. Dev.* **1988**, *32*.
- [45] S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, P. L. McEuen, *Nat Phys* **2006**, *2*, 687-691.
- [46] P. J. Burke, *Ieee T Nanotechnol* **2003**, *2*, 55-58.
- [47] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, *Chem Soc Rev* **2006**, *35*, 637-659.
- [48] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem Rev* **2006**, *106*, 1105-1136.
- [49] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J Phys Chem B* **1999**, *103*, 4318-4322.
- [50] S. M. Chen, W. M. Shen, G. Z. Wu, D. Y. Chen, M. Jiang, *Chem Phys Lett* **2005**, *402*, 312-317.
- [51] W. Wu, S. Zhang, Y. Li, J. X. Li, L. Q. Liu, Y. J. Qin, Z. X. Guo, L. M. Dai, C. Ye, D. B. Zhu, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6286-6288.
- [52] C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1215-1218.
- [53] P. Umek, J. W. Seo, K. Hernadi, A. Mrzel, P. Pechy, D. D. Mihailovic, L. Forro, *Chem Mater* **2003**, *15*, 4751-4755.
- [54] J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J. T. L. Navarrete, *Chem Commun* **2004**, 1734-1735.
- [55] J. G. Wiltshire, A. N. Khlobystov, L. J. Li, S. G. Lyapin, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, *Chem Phys Lett* **2004**, *386*, 239-243.
- [56] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Accounts Chem Res* **2002**, *35*, 1105-1113.
- [57] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. S. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95-98.
- [58] S. Banerjee, S. S. Wong, *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 8940-8948.
- [59] S. Banerjee, S. S. Wong, *Nano Lett* **2002**, *2*, 49-53.

- [60] B. J. He, *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *124*, 8940-8948.
- [61] T. Hemraj-Benny, S. Banerjee, S. S. Wong, *Chem Mater* **2004**, *16*, 1855-1863.
- [62] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett* **2003**, *3*, 269-273.
- [63] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, Y. Talmon, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1379-1382.
- [64] M. S. Strano, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. J. O'Connell, E. H. Haroz, J. Hubbard, M. Miller, K. Rialon, C. Kittrell, S. Ramesh, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *J Phys Chem B* **2003**, *107*, 6979-6985.
- [65] C. L. Lee, Y. C. Ju, P. T. Chou, Y. C. Huang, L. C. Kuo, J. C. Oung, *Electrochem Commun* **2005**, *7*, 453-+.
- [66] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253-1256.
- [67] J. S. Lu, *Carbon* **2007**, *45*, 1599-1605.
- [68] E. A. Whitsitt, A. R. Barron, *Nano Lett* **2003**, *3*, 775-778.
- [69] A. Carrillo, J. A. Swartz, J. M. Gamba, R. S. Kane, N. Chakrapani, B. Q. Wei, P. M. Ajayan, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1437-1440.
- [70] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. H. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem Phys Lett* **2001**, *342*, 265-271.
- [71] A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S. W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, *Angew Chem Int Edit* **2001**, *40*, 1721-1725.
- [72] M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzan, *J Mater Chem* **2006**, *16*, 22-25.
- [73] M. Olek, T. Busgen, M. Hilgendorff, M. Giersig, *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 12901-12904.
- [74] T. Fujigaya, M. Okamoto, N. Nakashima, *Carbon* **2009**, *47*, 3227-3232.
- [75] M. Okamoto, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Small* **2009**, *5*, 735-740.
- [76] D. Yang, F. Yang, J. H. Hu, J. Long, C. C. Wang, D. L. Fu, Q. X. Ni, *Chem Commun* **2009**, 4447-4449.
- [77] H. Li, J. K. Jo, L. Zhang, C. S. Ha, H. Suh, I. Kim, *Adv Funct Mater* **2010**, *20*, 3864-3873.
- [78] Y. Lin, L. F. Allard, Y. P. Sun, *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 3760-3764.
- [79] R. J. Chen, Y. G. Zhang, D. W. Wang, H. J. Dai, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 3838-3839.

- [80] N. W. S. Kam, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **2005**, *102*, 11600-11605.
- [81] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *Nat Mater* **2003**, *2*, 338-342.
- [82] A. Star, T. R. Han, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1421-1423.
- [83] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J Am Chem Soc* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [84] M. J. Rashkin, M. L. Waters, *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 1860-1861.
- [85] F. J. Gomez, R. J. Chen, D. W. Wang, R. M. Waymouth, H. J. Dai, *Chem Commun* **2003**, 190-191.
- [86] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, N. A. Kotov, D. Bonifazi, M. Prato, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 2315-2323.
- [87] L. Liu, T. X. Wang, J. X. Li, Z. X. Guo, L. M. Dai, D. Q. Zhang, D. B. Zhu, *Chem Phys Lett* **2003**, *367*, 747-752.
- [88] T. Hasobe, S. Fukuzumi, P. V. Kamat, *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 25477-25484.
- [89] H. P. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. R. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard, Y. P. Sun, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 1014-1015.
- [90] X. B. Wang, Y. Q. Liu, W. F. Qiu, D. B. Zhu, *J Mater Chem* **2002**, *12*, 1636-1639.
- [91] G. Magadur, J. S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, P. Roussignol, E. Deleporte, J. A. Delaire, *Chemphyschem* **2008**, *9*, 1250-1253.
- [92] G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, S. Campidelli, M. Prato, *J Mater Chem* **2006**, *16*, 62-65.
- [93] C. Roquelet, J. S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, R. Fleurier, M. Delarue, D. Garrot, A. Loiseau, P. Roussignol, J. A. Delaire, E. Deleporte, *Chemphyschem* **2010**, *11*, 1667-1672.
- [94] C. N. R. Rao, R. Voggu, C. S. Rout, A. D. Franklin, T. S. Fisher, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 13053-13056.
- [95] B. Fei, H. F. Lu, Z. G. Hu, J. H. Xin, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1589-1593.
- [96] D. W. Pan, J. H. Chen, W. Y. Tao, L. H. Nie, S. Z. Yao, *Langmuir* **2006**, *22*, 5872-5876.
- [97] R. D. Gall, C. L. Hill, J. E. Walker, *Chem Mater* **1996**, *8*, 2523-2527.
- [98] M. A. Schwegler, P. Vinke, M. Vandereijk, H. Vanbekkum, *Appl Catal a-Gen* **1992**, *80*, 41-57.

- [99] A. Giusti, G. Charron, S. Mazerat, J. D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Riviere, W. Wernsdorfer, R. N. Bibouni, B. Keita, L. Nadjo, A. Filoramo, J. P. Bourgoin, T. Mallah, *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48*, 4949-4952.
- [100] Z. F. Li, J. H. Chen, W. Li, K. Chen, L. H. Nie, S. Z. Yao, *J Electroanal Chem* **2007**, *603*, 59-66.
- [101] Y. J. Zhang, Y. Wen, Y. Liu, D. Li, J. H. Li, *Electrochem Commun* **2004**, *6*, 1180-1184.

1.2 TRANSISTOR A NANOTUBE A EFFET DE CHAMP

L'utilisation de molécules uniques dans des dispositifs électroniques a été imaginée et proposée dès les années 1970^[1]. Depuis lors, le domaine de l'électronique moléculaire a connu un essor important, en particulier grâce aux nouvelles stratégies de miniaturisation permises dans les secteurs de l'électronique et de l'informatique. Les transistors à effet de champ notamment, ont permis d'augmenter considérablement la densité, la rapidité et la puissance des circuits. Cependant ils présentent une limite, celle imposée par le matériau silicium. C'est pourquoi des transistors à molécule unique (nanotube de carbone) ont été imaginés^[2]. En remplaçant un élément clé du transistor, le canal, par un nanotube de carbone semi-conducteur, la densité, la rapidité et la puissance mentionnées plus haut devraient augmenter de manière exponentielle^[3].

1.2.1 Principe d'un transistor à effet de champ

Un transistor est un composant électronique actif utilisé comme interrupteur dans les circuits logiques, comme amplificateur ou encore comme modulateur de signal.

Un transistor à effet de champ (Field Effect Transistor ou FET) est un dispositif semi-conducteur à trois électrodes permettant de contrôler un courant (ou une tension) circulant entre une électrode d'entrée appelée source et l'électrode de sortie appelée drain, et ce grâce à la troisième électrode appelée grille (Fig. 1.2.1).

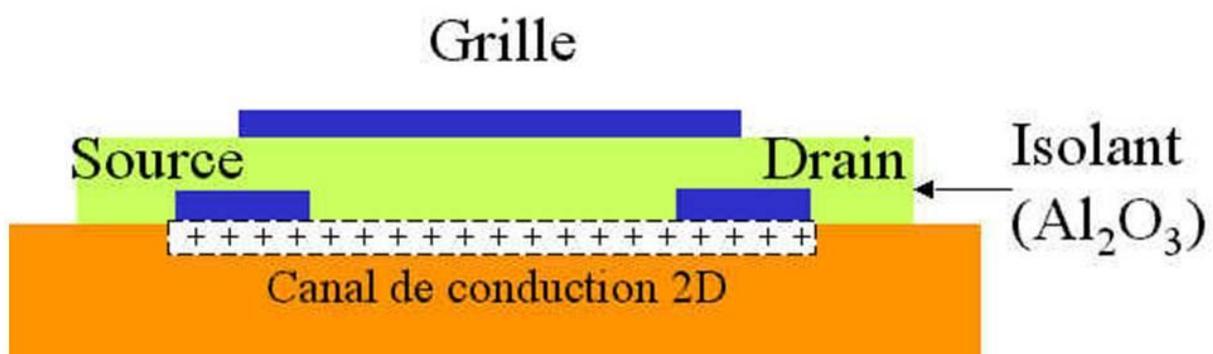


Figure 1.2.1 : Schéma d'un transistor à effet de champ (MOSFET). Le flux de charges (positives dans cet exemple) est modulé par la grille et circule dans le canal. Le choix de l'isolant est arbitraire^[1].

La particularité du FET est d'utiliser un champ électrique pour contrôler la forme et donc la conductivité d'un « canal » composé d'un seul type de porteurs de charges mobiles dans un matériau semi-conducteur. Ce champ peut favoriser ou réduire la conduction dans le canal. Selon le type de porteurs de charges excédentaires circulant dans le canal on distingue deux types de FET : ceux de types **p**, où les porteurs de charges sont les entités positives (trous), et ceux de type **n**, où les porteurs de charges négatifs sont des électrons. Ainsi pour un FET de type p, appliquer un potentiel de grille positif réduira le nombre de porteurs (trous) et diminuera la conductance (état Off) tandis qu'appliquer un potentiel négatif conduira à une accumulation de porteurs et à une augmentation de la conductance (état On), et inversement pour un type n. Le gain d'un FET est mesuré à l'aide de la transconductance (inverse d'une résistance) selon le rapport de l'intensité entre la source (S) et le drain (D) et de la tension entre la source et la grille (G) :

$$g = \frac{I_{DS}}{U_{GS}}$$

Par rapport aux transistors classiques, les FET présentent les intérêts de posséder une densité de courant plus élevée, une meilleure mobilité des charges, ainsi qu'une plus grande transconductance. Le contrôle de la formation du canal est également plus facile à réaliser.

Il existe deux grands types de FET : les JFET (Junction Field Effect Transistor) et les MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor). Le JFET présente une grille reliée au substrat alors que le MOSFET présente une grille métallique électriquement isolée du substrat par un diélectrique du type SiO₂ ou Al₂O₃. Ces derniers utilisent un canal semi-conducteur, ce qui, en raison de la présence d'un gap dans leur diagramme de bandes, conduit à des dispositifs dont la fonction « interrupteur » (passage d'un état *On* à un état *Off*) est bien plus efficace que lors de l'utilisation d'un canal métallique. En effet dans le cas d'un semi-conducteur, la présence d'un gap permet de passer d'un état conducteur à un état isolant (I_{On} / I_{Off} élevé) alors que dans le cas d'un métal le passage se fait entre un état conducteur et un état « moins conducteur » (I_{On} / I_{Off} beaucoup plus faible).

1.2.2 FET à base de nanotube de carbone

1.2.2.1 Description

Un CNFET (Carbon Nanotube Field Effect Transistor) est un transistor utilisant un ou plusieurs nanotubes de carbone monoparoi (SWNT) en tant que canaux de conduction (Fig.

1.2.2). Dans le cas où les nanotubes utilisés sont de type semi-conducteur, le transistor possède des propriétés très similaires à ceux de type MOSFET. Le premier dispositif de type CNFET à nanotube unique a été mis au point en 1998 par Tans et al.^[2] et en 2002 IBM a annoncé la création du premier CNFET commercialisable, démontrant ainsi qu'il est possible de surclasser les performances unitaires des dispositifs de commutation en silicium de l'époque.

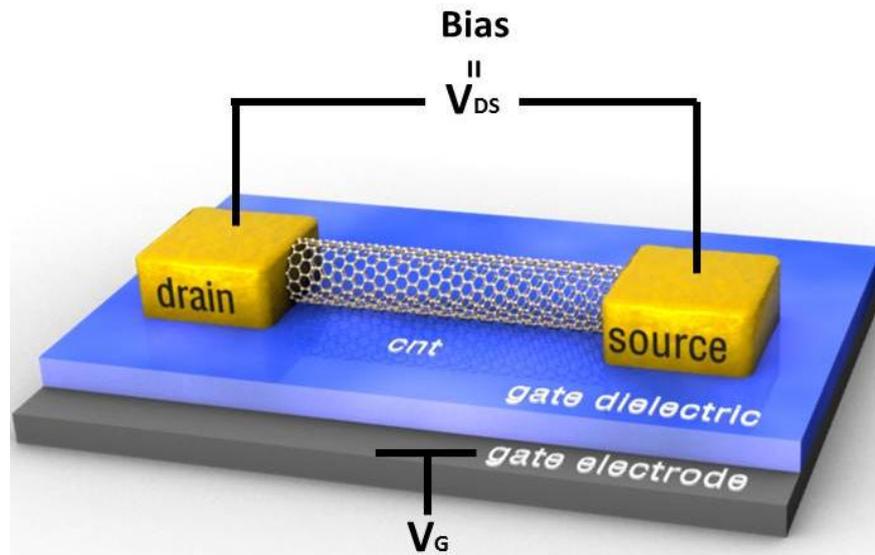


Figure 1.2.2 : Schéma d'un CNFET^[1].

Par rapport aux MOSFET classiques, ce dispositif possède une transconductance quatre fois plus élevée, une vitesse de porteurs de charge double^[4] et surtout un mode de fonctionnement différent : il possède des barrières de type Schottky aux interfaces métal-semiconducteur^[5] qui dominent son comportement et ses performances. Le niveau de Fermi du métal de l'électrode possède une énergie souvent très différente de celle de la bande de valence du semi-conducteur. Il y a donc une barrière de contact à "franchir" pour établir le courant, au contraire des MOSFET usuels pour lesquels les performances sont dominées par l'efficacité du transport dans le canal.

1.2.2.2 Création du dispositif

Il existe plusieurs types de dispositifs CNFET : les Top-gated CNFET, les Back-gated CNFET, les Wrap-around gated CNFET et les CNFET à nanotube suspendu.

Le premier type de transistor à nanotube à avoir été mis en œuvre est le Back-gated. Les électrodes en métal sont déposées de manière parallèle sur la grille en métal recouverte d'un isolant (généralement de la silice SiO_2)^[2, 6]. Les nanotubes de carbone sont alors déposés sur l'ensemble de manière aléatoire, permettant d'établir la connexion électrique entre les électrodes recouvertes. Deux des électrodes recouvertes jouent alors le rôle de source et de drain, tandis que le métal sur lequel repose la silice joue le rôle de grille (Fig 1.2.3).

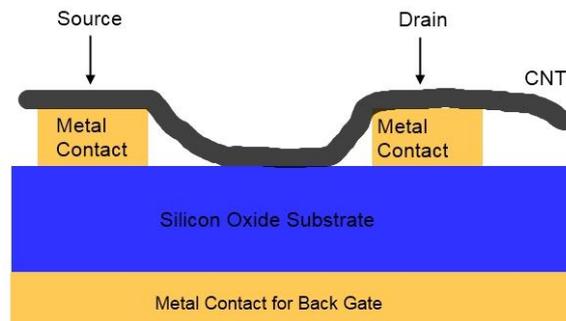


Figure 1.2.3 : Schémas d'un Back-gated CNFET vu du dessus et en coupe latérale^[1].

Cette technique rencontre cependant deux inconvénients majeurs rendant les transistors obtenus peu efficaces. Premièrement, la surface de contact entre le nanotube de carbone et les électrodes est très faible, puisque le tube repose seulement dessus. La quantité de porteurs de charges susceptibles de franchir la barrière à l'interface s'en trouve donc fortement limitée. On peut alors améliorer le dispositif en synthétisant directement les nanotubes sur le substrat de silice. Les tubes sont alors localisés par AFM ou SEM et le drain et la source sont déposés par lithographie à faisceau d'électrons haute résolution, en utilisant un masque, de manière à contacter les nanotubes. Une dernière étape d'annélation à haute température consiste à réduire la résistance de contact à l'interface en améliorant l'adhésion entre les nanotubes et les électrodes. L'application d'une tension de grille se fait alors directement au niveau de la couche de métal sous la silice. Le deuxième inconvénient est la géométrie du dispositif : en raison de l'importante épaisseur des différentes couches, le passage de l'état On à l'état Off pour des faibles voltages est difficile. De plus, la surface de contact nanotube-silice est également faible^[7], ce qui diminue l'effet capacitif du système.

Le second type de CNFET, le Top-gated, est apparu afin d'améliorer le concept de Back-gated^[7] et consiste en un diélectrique « top-gated » déposé ultérieurement par évaporation sur le tube (Fig. 1.2.4). Ainsi, le contact à l'interface est amélioré et l'épaisseur

du dispositif est diminuée, permettant, pour des faibles voltages, d'obtenir un champ électrique élevé et un passage de l'état On à l'état Off plus aisé.

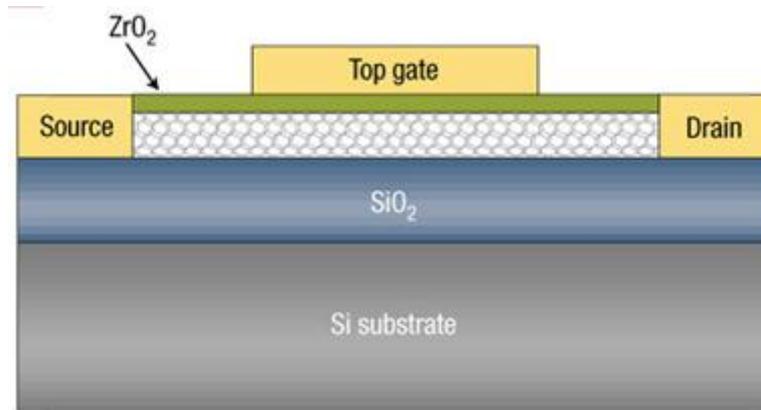


Figure 1.2.4 : Schéma présentant un Top-gated CNFET^[1].

Les deux autres types de CNFET n'ont été développés que récemment. Ainsi le transistor à nanotube dans un fourreau d'isolant/grille (Wrap-around gate CNFET) a été développé en 2008^[8] et améliore encore les contacts entre les différents constituants. Ceci permet de diminuer les fuites de courant et d'améliorer le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ ainsi que les performances du dispositif. La couche d'isolant/ grille est déposée sur l'intégralité du nanotube par *atomic layer deposition*^[9], puis cet ensemble est déposé sous forme de solution sur un substrat isolant. Les électrodes sont ensuite déposées sur les extrémités exposées du nanotube couvert (Fig. 1.2.5).

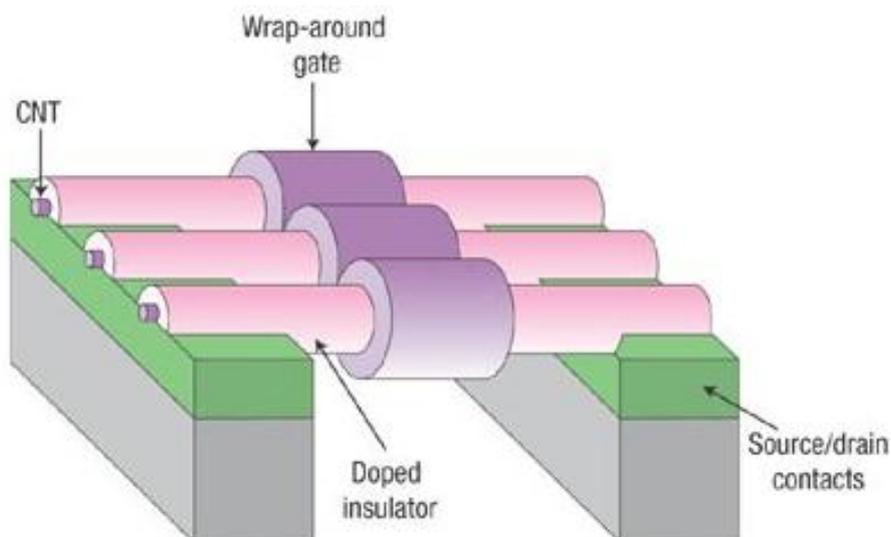


Figure 1.2.5 : Schéma d'un Wrap-around gated CNFET. Le nanotube est enroulé dans une couche de diélectrique puis dans une couche métallique^[1].

Le CNFET suspendu quant à lui peut être réalisé de plusieurs manières différentes ^[10-12]: par croissance sur les électrodes, par transfert depuis une solution ou encore par impression (Fig. 1.2.6).

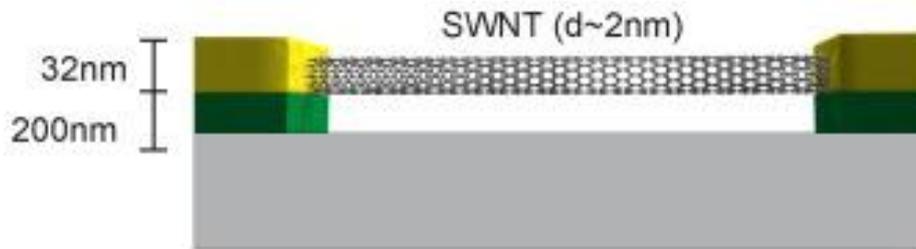


Figure 1.2.6 : Schéma d'un CNFET à nanotube suspendu^[1].

1.2.2.3 Propriétés de transport

Au sein d'un CNFET, le transport se produit à travers le canal semi-conducteur. Le flux électronique dans un matériau de ce type requiert une activation quelconque (énergie thermique ou absorption d'énergie lumineuse) ou une modulation du gap par une influence externe (tel qu'un champ magnétique ou électrique) pour permettre aux porteurs de charge (trous ou électrons) de passer de la bande de valence des SWNT à leur bande de conduction. Dans un FET, c'est l'application d'un champ électrique (rôle de la grille) qui participe à la naissance du flux. La grille agit donc comme un véritable modulateur du flux électronique, c'est-à-dire du courant, et on obtient pour un CNFET des caractéristiques $I_{ds} = f(V_{ds})$ extrêmement sensibles au potentiel de grille V_g (Fig. 1.2.7)^[3].

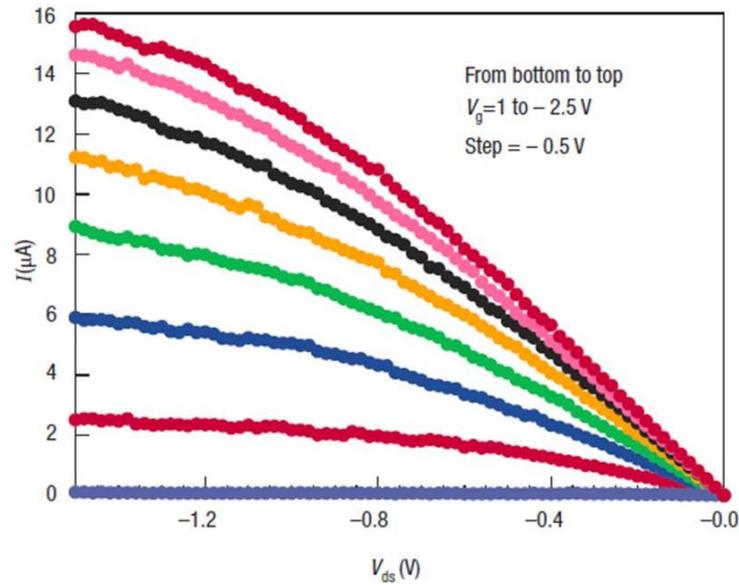


Figure 1.2.7 : Courbes représentant la variation du courant dans le canal I_{ds} en fonction du bias V_{ds} . De haut en bas, V_g augmente de -2.5 à 1V par pas de 0.5V^[1].

L'utilisation d'un nanotube de carbone en tant que canal dans un FET lui apporte de nombreux avantages au niveau du transport. Tout d'abord, son faible diamètre (1 à 2 nm) permet d'avoir un couplage optimal entre le canal et la grille ^[3]. Les dispositifs réalisés peuvent alors avoir des canaux (SWNT) plus courts, tout en évitant l'effet dit des « canaux courts », à savoir une perte de contrôle du système par la grille. Ensuite, la force des liaisons covalente au sein des nanotubes, associée au caractère « lisse » du tube (avec peu de défauts après l'étape d'annélation) diminue grandement les pertes par diffusion rencontrées dans les autres MOSFETs et attribue aux porteurs de charge la plus grande mobilité jamais rencontrée dans un matériau (après celle du graphène).

Les CNFETs possèdent d'autres différences au niveau du transport par rapport aux MOSFETs classiques. Tout d'abord, le diagramme de bandes d'énergie du CNFET pour un bias du drain V_{ds} donné est déterminé entre autres par V_g et la capacité du FET. Lorsque V_G varie, le diagramme de bandes du nanotube est profondément affecté et on observe une courbure de ses bandes de valence et de conduction (Fig. 1.2.8)^[2].

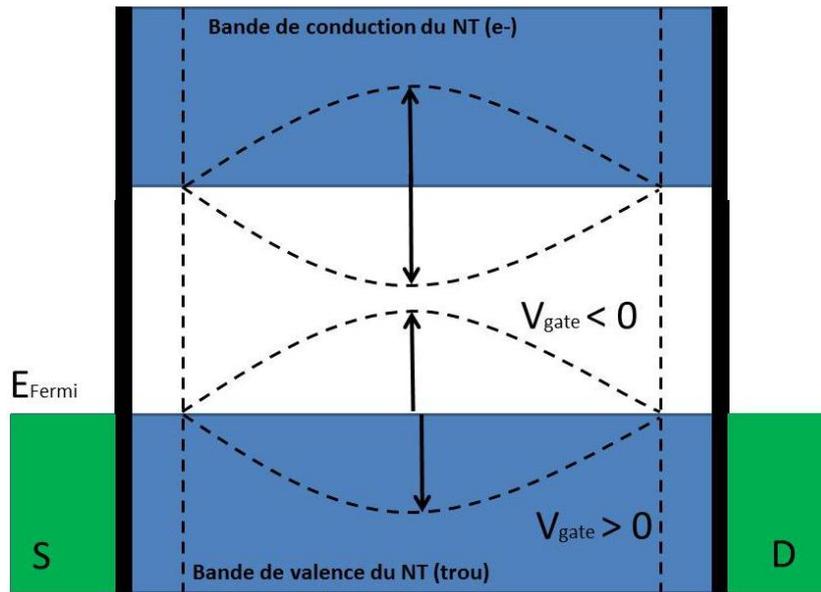


Figure 1.2.8 : Diagramme de bande du système source-nanotube-drain (S-NT-D) pour lequel le rôle des barrières Schottky aux interfaces est négligé. Lorsque le potentiel imposé par la grille V_g est non-nul, les bandes se courbent, modifiant alors le flux dans le canal ^[2]. $V_{ds} = 0$ V.

Concernant la capacité, comme il a été vu dans la section 1.5.1.1, il y a deux contributions couplées en série à cette capacité : C_G et C_Q . Dans les systèmes usuels, $C_G < C_Q$ donc C_G est le terme qui contrôle le transport. Cependant, pour les CNFET miniaturisés comme ceux utilisés dans nos travaux, on a $C_G \sim C_Q$ ou même $C_G > C_Q$ et cette fois la capacité quantique peut être dominante. Cette capacité a une conséquence importante sur la façon dont le potentiel de grille affecte le diagramme de bande du SWNT. Dans un MOSFET classique, la capacité qu'a la grille de contrôler le potentiel dans le canal est limitée une fois que V_g devient supérieur à un potentiel appelé potentiel de palier V_{th} pour lequel le transistor passe de l'état On à l'état Off ^[13]. Augmenter la valeur du potentiel de grille jusqu'à ce qu'elle dépasse celle de V_{th} ne modifie plus les bandes car la charge injectée dans le canal due à l'augmentation de V_g rehausse les bandes par répulsion électrostatique. Par contre, dans un FET où C_Q est dominante, les bandes peuvent cette fois être déformées jusqu'à ce que la bande de conduction passe sous le niveau de Fermi de la source, contribuant alors de manière importante au passage du courant dans le canal.

Une autre différence intervient au niveau des contacts SWNT-électrode. Alors que dans un MOSFET classique les contacts sont de type ohmique ^[5, 14-16], dans un CNFET, la différence entre les travaux de sortie (ou d'extraction) du métal et du nanotube conduit à l'existence d'un transfert de charge à l'interface. Le dipôle produit à cette interface génère une

barrière énergétique appelée barrière de Schottky dépendant à la fois de la géométrie du dispositif et de la nature du matériau. Elle se situe dans la bande de valence pour un trou (type p), et dans la bande de conduction pour un électron (type n). Le champ électrique généré par la grille (V_g) influe sur la largeur de cette barrière et module ainsi le transport en faisant varier la quantité de porteurs de charges pouvant circuler à travers l'interface. Par exemple pour un électron, un $V_G > 0$ diminue la barrière tandis qu'un $V_G < 0$ l'augmente et inversement pour un trou (Fig. 1.2.9).

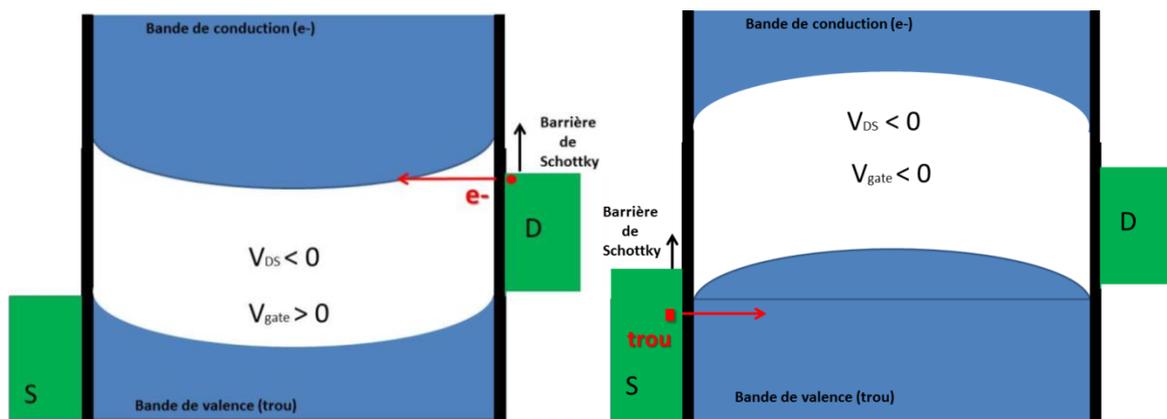


Figure 1.2.9 : Diagrammes de bandes du système S-NT-D avec un bias $V_{ds} < 0$. A gauche, $V_g > 0$, la barrière pour les électrons existe au niveau de la bande de conduction du SWNT. A droite, $V_g < 0$, la barrière pour les trous existe au niveau de la bande de valence du SWNT.

L'alignement du niveau de Fermi avec les bandes du nanotube, c'est-à-dire la hauteur de cette barrière Schottky, dépend des travaux de sortie (Φ) respectifs des tubes et du métal, du gap entre la bande de valence et celle de conduction du nanotube et de la nature chimique de l'interaction entre les deux espèces à l'interface.

Il y a deux barrières Schottky dans un FET : une au niveau de la source et l'autre au niveau du drain (Figure 1.2.9). Tant qu'une des barrières est beaucoup plus importante que l'autre, le FET se comporte comme un dispositif unipolaire : on a un type de porteurs de charges majoritaire : des trous ou des électrons. Par exemple, un Φ métallique important, comme pour le Palladium, peut être utilisée afin de former un contact ne présentant quasiment pas de barrière pour les trous^[17] (la bande de valence est alors proche du niveau de Fermi du Pd) et ainsi d'optimiser le caractère "conducteur de type p" d'un CNEFT. De ce fait, la barrière sera maximale à l'autre extrémité du canal et l'injection d'électrons ne pourra quasiment pas s'y faire. De manière réciproque, un métal tel que l'aluminium qui possède un faible Φ facilitera le passage des électrons et inhibera celui des trous.

Cependant, dans les nanotubes semi-conducteurs à gap faible, les deux barrières Schottky deviennent suffisamment fines pour permettre, selon la valeur du bias, le passage de trous ou d'électrons, voir des deux à la fois^[15]. On parle dans ce dernier cas de transistors ambipolaires^[5, 16]. Sur la figure 1.2.10, on peut voir qu'en appliquant différentes valeurs de V_g , la pente est soit négative (trous, $V_g < 0$), soit positive (électrons, $V_g > 0$). Pour la valeur de V_g correspondant au courant minimum, autant de trous que d'électrons sont injectés dans le dispositif et à $V_g = V_{ds}/2$, les deux courants ont la même intensité^[16, 18].

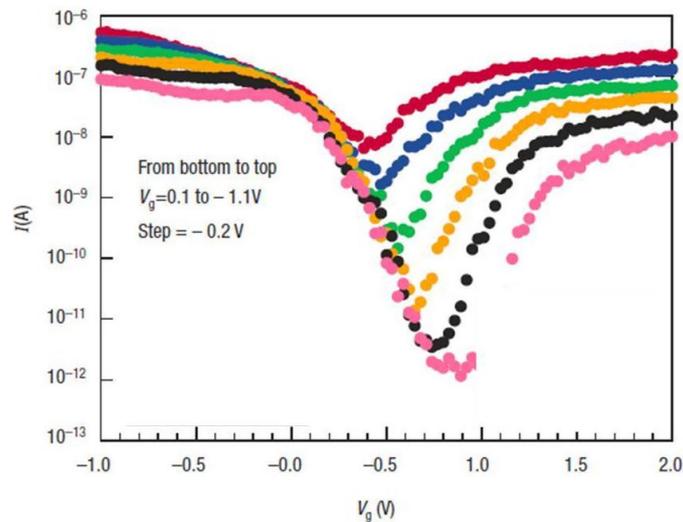


Figure 1.2.10 : Courbe représentant la variation du courant source-drain I_{ds} en fonction de la tension de grille V_g et illustrant le caractère ambipolaire du CNFET. Balayage direct de -1 à 2V^[3].

Les barrières de Schottky ont un impact sur les caractéristiques des états On et Off à la fois^[17]. Un paramètre important de ces dispositifs est l'inverse de la pente « sous palier » (*sub-threshold slope*), mesurant l'efficacité avec laquelle la grille passe d'un état à l'autre et qui s'exprime selon l'équation suivante :

$$S = \ln 10 \frac{d V_g}{d \ln I_{ds}}$$

Pour un graphique représentant $\log(I) = f(V_g)$, S correspond donc à la tangente à la courbe (voir Fig. 1.2.16). Dans un transistor dominé par le transport à travers les barrières Schottky, S est de l'ordre de 100 à 150 mV par décade pour des épaisseurs de couche d'isolant ≤ 10 nm. Afin d'avoir le meilleur transistor possible, c'est-à-dire directement utilisable pour la conception de circuits logiques, il est nécessaire à la fois d'éviter les fuites de courant (I_{Off} minimal) et d'avoir un rapport $I_{On}/I_{Off} \geq 10^4$. Les meilleurs CNFETs réalisés actuellement ont des rapports de l'ordre de 10^5 à 10^7 .

Au fil des ans, un grand nombre de types de CNFET a été élaboré tout en cherchant à optimiser les performances de transport du dispositif. Par exemple de nombreuses recherches ont porté sur la nature de l'isolant de grille^[19], sur la possibilité d'enrouler l'isolant de grille autour du nanotube^[8] pour augmenter le couplage entre la grille et le canal, sur la longueur du canal^[20] ou encore sur les contacts pour améliorer la capacité^[21, 22] du système.

1.2.3 Modification du transport électronique due à l'environnement

Les CNFET sont des dispositifs basés sur un canal monodimensionnel, le SWNT. Comme tous les nanomatériaux 1D, ceux-ci sont extrêmement sensible à leur environnement chimique. En effet, ils sont, selon les deux autres dimensions, de taille voisine des molécules usuelles en chimie et possèdent un rapport surface / volume le plus élevé possible, favorisant les réactions aux interfaces. Ainsi, comme chaque atome de carbone du nanotube est directement exposé à l'environnement extérieur, la moindre modification de cet environnement est susceptible de modifier les propriétés électroniques du tube. C'est en raison de cette très haute sensibilité que les CNFET ont été envisagés comme détecteur de gaz ou de molécules biologiques^[23-25].

Accéder à la fois à des performances de haut niveau pour ces dispositifs et améliorer/contrôler la sensibilité des CNFET requiert une maîtrise et une connaissance totale des différentes interfaces et des phénomènes s'y produisant à l'échelle moléculaire. Ces interfaces sont : l'interface nanotube-électrode (barrières de Schottky), l'interface nanotube-diélectrique (SiO₂, Al₂O₃, etc.) et l'interface directe nanotube-environnement. Elles sont toutes, de manière plus ou moins importante, sensibles au milieu environnant dans lequel le nanotube est placé : air, humidité, couches supplémentaires...

1.2.3.1 Effet de l'air

En 2001, le groupe d'Avouris à IBM^[26] s'est intéressé à étudier les conditions expérimentales à mettre en œuvre pour obtenir des CNFET de type p ou de type n dans le but de réaliser des circuits logiques. Jusqu'à lors, toutes les mesures réalisées sur les dispositifs à base de nanotubes conduisaient au même résultat : les porteurs de charge étaient uniquement des trous^[2, 6]. Seul un dopage par des éléments alcalins tels que le potassium ou le sodium

permettait d'obtenir des FET de type n (Fig. 1.2.11) [27, 28]. Cependant, en réalisant des mesures avec annélation sous vide, ce groupe a réussi à démontrer que le caractère p des CNFET n'était pas intrinsèque. En effet, dans les conditions mentionnées précédemment, le dispositif se comporte comme un conducteur de type n (Fig 1.2.11), ouvrant alors la porte à des possibles manipulations permettant d'obtenir des transistors ambipolaires.

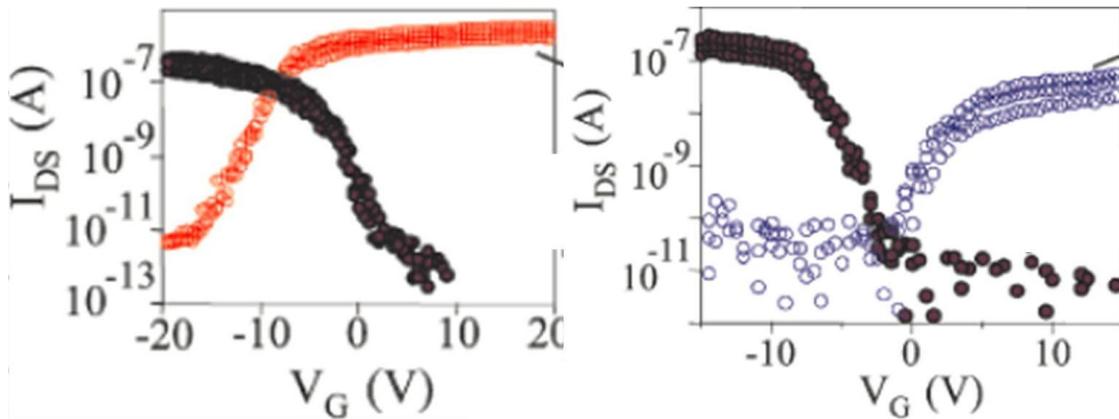


Figure 1.2.11 : Caractéristiques intensité-potential de grille pour un CNFET (en noir sur les deux graphiques). La décroissance est caractéristique d'un transistor de type p. Quand ce FET est mis en présence de K (rouge) ou annelé sous vide (bleu) on obtient une courbe caractéristique d'un transistor de type n. Balayage direct de -20 à +20V^[27,28].

Le type p inhérent à la plupart des CNFET a donc été attribué à l'air, et notamment à la possible adsorption de dioxygène aux niveaux des contacts (et non à un dopage du tube)^[29]. Le même groupe s'est alors plus précisément penché sur la nature du phénomène et leurs travaux ont permis de grandes avancées dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les transistors à nanotubes. Ils ont mis en avant le fait que les gaz adsorbés ont un effet très important sur le travail de sortie associé au métal de l'électrode, et par là même sur la barrière de Schottky existant à l'interface métal-SWNT. Ils ont pour cela simulé l'effet d'une modification de la fonction d'onde métallique sur la caractéristique intensité-potential et obtenu une corrélation parfaite. Ils en ont donc conclu que O_2 permettait d'élever le niveau de Fermi du métal (associé à la fonction d'onde de l'or dans leur cas), transformant ainsi un conducteur de type n (annelé sous vide) en conducteur de type p (air ambiant).

1.2.3.2 Effet de l'humidité

Le dioxygène n'est pourtant pas la seule espèce responsable d'un comportement particulier et difficilement évitable des CNFET. Il faut également considérer son réducteur associé, H_2O , qui en raison d'une forte affinité pour la silice (diélectrique) donne lieu à des caractéristiques présentant des cycles d'hystérésis (Fig. 1.2.12).

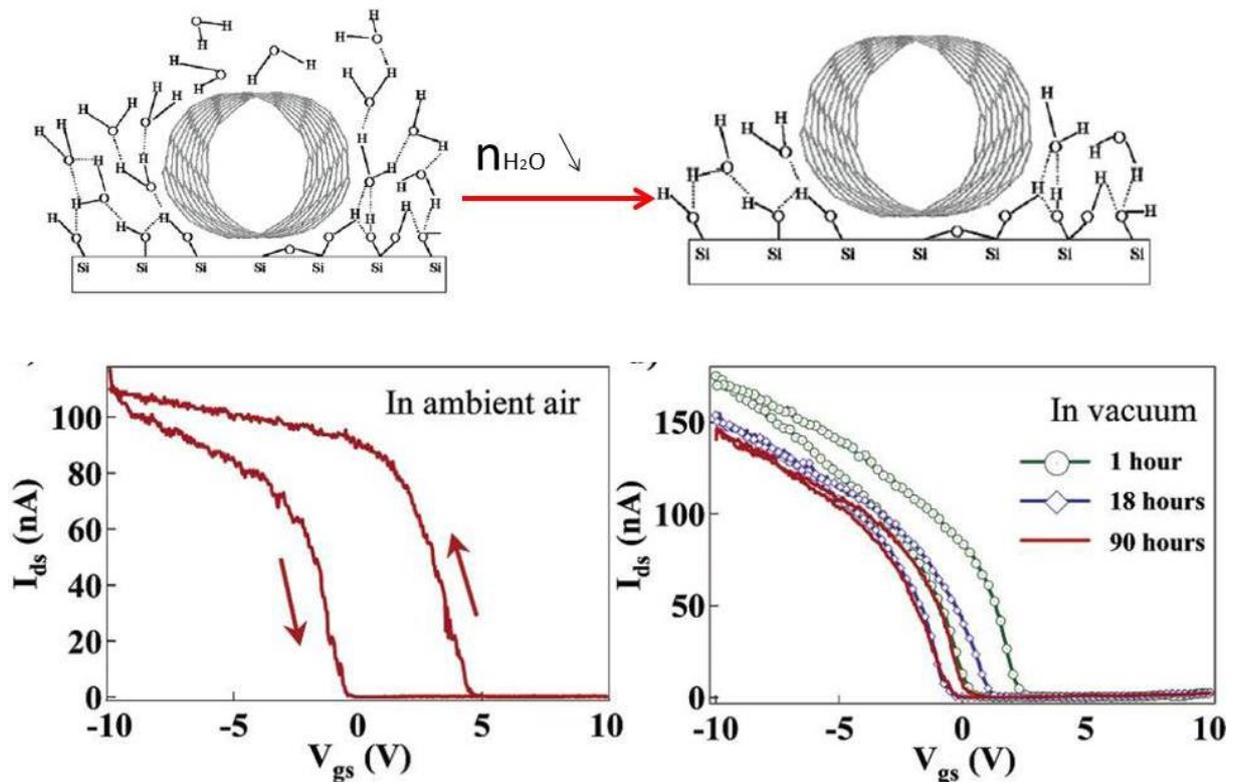


Figure 1.2.12 : Effet de l'eau sur les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ d'un CNFET. Plus le pourcentage d'humidité de l'air diminue, plus la largeur du cycle d'hystérésis est faible. Les flèches sur le graphique à gauche représente le sens dans lequel la mesure est effectuée (Balayage aller/retour de -10 à +10V)^[30].

Kim et al. furent les premiers à mettre en évidence cet effet^[30]. Non seulement les molécules d'eau, en formant des liaisons avec le substrat (Fig. 1.2.12), conduisent à un cycle d'hystérésis, mais, à la lumière des courbes obtenues sous vide, on s'aperçoit également qu'elles modifient la valeur du potentiel permettant de passer de l'état On à l'état Off V_{th} . L'humidité a donc un rôle important sur la quantité de charges circulant dans le canal. Ces considérations ont conduit à conférer le rôle de pièges de porteurs de charge aux molécules d'eau adsorbées sur la surface.

Comme on le voit sur la figure 1.2.12, il y a deux types de molécules d'eau présentes sur le FET : les molécules adsorbées sur le nanotube et celles liées à la silice, formant ainsi des liaisons silanol Si-OH. Le premier type peut être facilement retiré en pompant le système sous vide et a très vite été identifié comme ne contribuant pas ou peu à l'hystérésis^[31]. Le second en revanche a un impact important qui est plus difficile à quantifier^[32]. Il est nécessaire de pomper sous vide pendant une longue durée pour s'affranchir de la couche de silanols, et même sous ultravide certains transistors présentent encore un faible cycle. Pour s'en affranchir complètement, certains chercheurs ont eu l'idée de remplacer la silice par un substrat hydrophobe tel que le parylène^[33, 34] et ont obtenu avec succès des courbes sans hystérésis.

Conscients du rôle des silanols, Aguirre et al. ^[33] ont démontré par la suite que ceux-ci pouvaient agir (de façon non-systématique) comme des pièges vis-à-vis des électrons. Lors de l'application du bias et passage du courant (démarrage à des $V_g < 0$), les électrons sont immédiatement piégés par les silanols, confortant ainsi le caractère p du dispositif. Ensuite, l'application d'un potentiel de grille de plus en plus positif va petit à petit « chasser » les porteurs circulant dans le canal (trous), jusqu'à atteindre l'état Off. Cependant, quand V_g atteint sa valeur maximale et qu'on diminue progressivement sa valeur (passage retour), on ne repasse pas par les mêmes états en raison de l'écrantage exercé par les charges piégées (potentiel d'écran), ce qui conduit à un cycle d'hystérésis (Fig. 1.2.13).

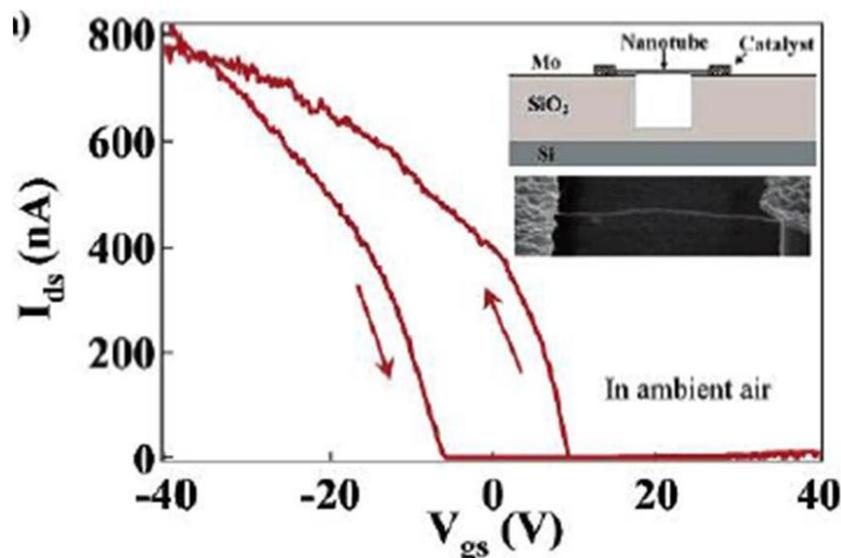


Figure 1.2.13 : Caractéristique $I_{ds} = f(V_g)$ pour un transistor à l'air ambiant. Lors du passage retour (de 40 à -40V), il y a un potentiel supplémentaire dû aux charges piégées par le silanol qui provoque une augmentation du courant pour un potentiel de grille différent de celui obtenu pour le passage aller. Balayage aller/retour de -40 à +40V^[33].

Le phénomène conduisant à la capture des électrons par les silanols est un transfert de charge électrochimique ayant lieu entre le canal semi-conducteur et le couple redox O_2/H_2O . En effet, pour des $pH \leq 6$ et des nanotubes avec un diamètre voisin de 1.3 nm, on s'aperçoit qu'un transfert va avoir lieu entre la bande de valence du SWNT et les silanols (Fig 1.2.14).

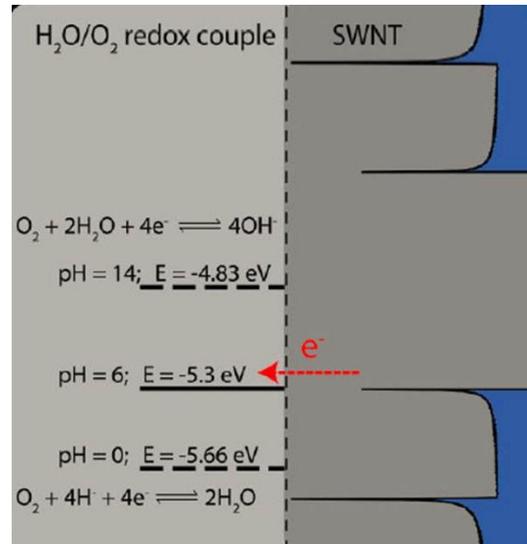


Figure 1.2.14 : Diagramme d'énergie du couple oxydant-réducteur O_2/H_2O comparé à la densité d'états d'un SWNT de 1.3 nm de diamètre. Le transfert de charge est indiqué en rouge^[33].

Ceci nous montre donc qu'il est important lors des manipulations de CNFET à base de SiO_2 (et de tout type de FET à base de SiO_2 en général) de faire attention au pourcentage d'humidité dans la pièce, de manière à obtenir des résultats physiquement reproductibles. En effet, la moindre variation du cycle, si des précautions ne sont pas prises, peut correspondre à des phénomènes de surface. Nous nous sommes donc attachés lors de nos études à manipuler avec la plus grande précision possible, tout en contrôlant l'ensemble des paramètres pouvant influencer de manière extrinsèque sur la caractéristique des dispositifs.

1.2.3.3 Effet des gaz et modifications liées aux types d'interactions.

La première publication concernant l'utilisation de CNFET en tant que détecteurs de gaz date de 2000^[25]. Le groupe de Dai a étudié l'influence de la chimisorption de NH_3 et NO_2 sur la caractéristique intensité-potentiel du transistor (Fig. 1.2.15). Le transistor présente avant exposition aux gaz azotés une conduction de type p à $V_g = 0$. Lorsque le système est

exposé à NH_3 , la caractéristique est décalée de 4V vers les potentiels négatifs tandis que lorsque NO_2 vient s'adsorber sur le dispositif, la caractéristique est translatée vers les potentiels positifs. A la lumière de ces observations et des propriétés des gaz utilisés, l'interprétation qui suit est naturelle. NO_2 étant un accepteur d'électrons, il va recevoir des électrons de la part du nanotube lors de son interaction avec le dispositif et de ce fait augmenter le nombre de trous dans le canal. Ainsi, la conductance du système va augmenter, conduisant à un décalage de V_{th} vers les potentiels positifs. A l'inverse, NH_3 étant un donneur d'électrons, il va en injecter au système, conduisant à une diminution du nombre de trous et donc de la conductance ; ainsi un décalage de V_{th} vers les potentiels négatifs est observé.

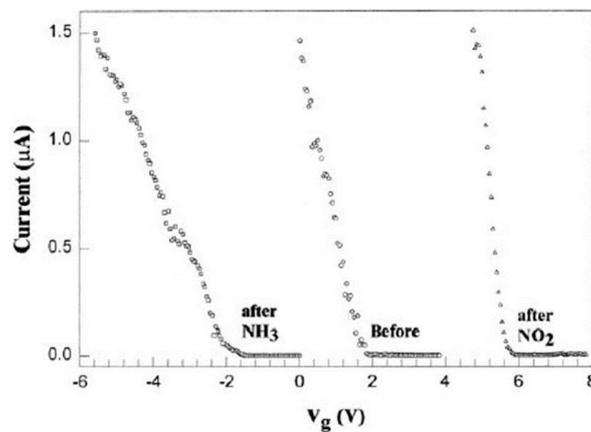


Figure 1.2.15 : Caractéristiques intensité-potential d'un CNFET seul, après ajout de NH_3 et après ajout de NO_2 . Balayage direct^[25].

De la même manière, il a plus tard été montré en greffant des dérivés du benzène, que la nature du substituant (accepteur ou donneur d'électrons) avait tendance à décaler le potentiel de seuil des courbes^[35]. Il faut cependant noter que la nature majoritaire de l'interaction avec le système (canal ou interface métal-nanotube) est encore sujet à débat^[36].

En effet, lors de l'interaction de molécules (gazeuses ou non) avec les transistors, plusieurs phénomènes peuvent être responsables d'une modification de la conductance. Tout d'abord, un transfert de charge peut exister entre les molécules et le nanotube de carbone (canal) conduisant à un décalage positif (gaz accepteur d'électrons) ou négatif (gaz donneur d'électrons) de V_{th} . Il n'y a alors pas de modification de S , la pente sous palier. D'autre part, les espèces peuvent générer un potentiel de diffusion au niveau du nanotube. Dans ce cas, c'est la conductance globale du dispositif qui va diminuer, et ce à cause de l'adsorption des composés qui introduisent des défauts sur les tubes (Fig. 1.2.16)

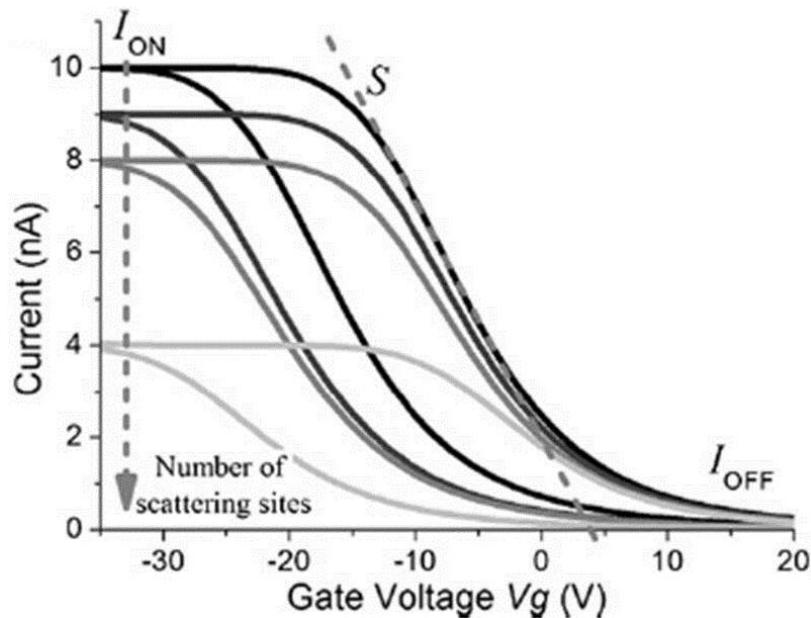


Figure 1.2.16 : Effet d'une interaction entre une molécule quelconque et le nanotube de carbone jouant le rôle de canal. Plus la quantité de molécules en interaction augmente, plus le nombre de sites de diffusion est important et donc plus la conductance du système est faible^[3].

Enfin, dans certains cas, ce sont les contacts SWNT-électrode, directement exposés aux modifications de l'environnement, qui vont avoir une influence sur la conductance du système. Comme dans le cas de l'air, les molécules adsorbées peuvent modifier le travail de sortie Φ des métaux et donc la barrière Schottky à l'interface. En effet, en se fixant à l'interface, les substances introduisent des dipôles modifiant à la fois Φ et les bandes des SWNT. Si le dipôle d'interface pointe son pôle négatif vers le tube et son pôle positif vers le métal, on a à la fois une augmentation de Φ du métal et de l'énergie de la bande de valence. La barrière au passage des trous est donc réduite. Si le dipôle pointe dans l'autre sens, par un raisonnement analogue, c'est cette fois la barrière aux électrons qui est réduite. Dans le cas d'une adsorption à l'interface, c'est surtout S qui va varier (Fig 1.2.17) et il devient alors difficile d'étudier V_{th} ^[3].

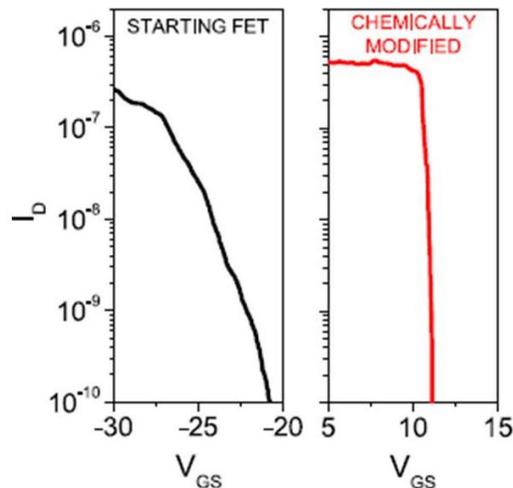


Figure 1.2.17: Variation de S lors de la modification chimique d'un CNFET. Ce sont ici les interfaces SWNT-métal qui sont majoritairement affectées. La donnée de V_{th} perd alors son sens. Balayage direct.

Dans le cadre de nos travaux et afin de vraiment se concentrer sur l'interaction entre les nanotubes et des complexes inorganiques, il apparaît donc nécessaire de minimiser autant que possible les deux derniers phénomènes. Deux approches sont recensées dans la littérature [37, 38] : utiliser un long canal de conduction ($> 20\mu\text{m}$) pour minimiser les effets de l'interface et les diffusions parasites, ou créer un tapis de nanotubes et espacer suffisamment les électrodes. Dans ce dernier cas, des nanotubes métalliques sont synthétisés en même temps que des semi-conducteurs sur une surface, puis les électrodes sont déposées sur cet ensemble. Il est alors absolument nécessaire que la distance entre les deux électrodes soit supérieure aux plus longs des tubes afin d'éviter un court-circuit que produirait un SWNT métallique connecté aux deux extrémités, et afin de minimiser la résistance à l'interface métal-nanotube par rapport à la somme des résistances SWNT-SWNT du tapis^[37]. Concernant nos travaux, des dispositifs où les électrodes sont suffisamment espacées, où l'on a des tapis dilués de longs nanotubes et où les SWNT ont été brûlés seront présentés et utilisés (4.1).

1.2.3.4 Effets des fonctionnalisations

A la suite des gaz de formules chimiques simples, de nombreux groupes ont tenté de greffer des molécules plus complexes^[39]. L'idée de combiner les propriétés versatiles et modulable de certains composés (électromécanique, photochromique, optique, magnétique, reconnaissance moléculaire...) avec celles des CNFET pour former des nanohybrides aux

propriétés combinées, voire inconnues, est en effet au centre de nombreux efforts de recherche. A cause des raisons invoquées en 1.1.6, la majorité de ces travaux traitent de fonctionnalisation de type non-covalent sur les transistors. On distingue trois classes de molécules utilisées : les molécules/matériaux organiques, les molécules/matériaux inorganiques et les biomolécules. L'ensemble de ces travaux est essentiellement concentré sur la formation de capteurs.

- **Molécules / matériaux organiques :**

Parmi les premières molécules organiques de taille importante à avoir été utilisées pour fonctionnaliser les CNFET, on recense les [2]caténanes (famille des rotaxanes, Fig. 1.2.18)^[40] qui existent sous deux structures différentes. Il est possible d'opérer le passage mécanique d'une structure à l'autre à l'aide d'un stimulus externe tel que des réactions d'oxydoréduction ou une irradiation. Il a ainsi été montré que lors de la fonctionnalisation sur le dispositif dans des configurations particulières, ces caténanes pouvaient jouer le rôle d'interrupteur mécaniques non-volatiles et réversibles ^[41, 42] ou encore d'interrupteur moléculaire à jonction tunnel^[43].

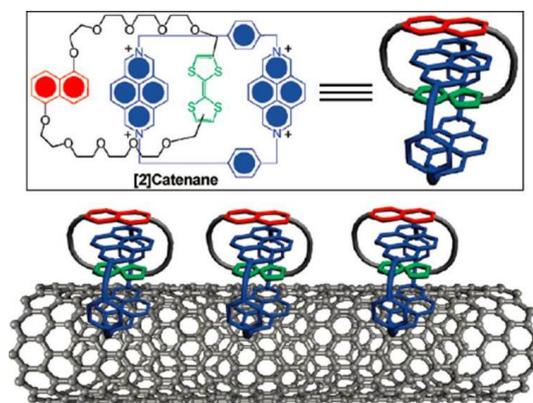


Figure 1.2.18 : Molécules de [2]caténane fonctionnalisées sur un SWNT^[40-43].

Dans une gamme similaire de molécules pouvant exister sous deux formes stables distinctes en équilibre, on compte les spiropyranes et les diazobenzènes. Les premiers, sous une excitation lumineuse située dans le domaine visible, peuvent s'ouvrir et former des mérocyanines. Afin de détecter les effets que pouvait avoir cette ouverture sur les propriétés de transport des CNFET, ces spiropyranes ont été attachés à des dérivés du pyrène, connu pour sa forte interaction non-covalente avec les parois des tubes (1.1.6.2.2) ^[44]. La

conductance du dispositif devient alors sensible à la lumière visible : elle est maximale lorsque l'ensemble est soumis à la lumière et minimale autrement (phénomène réversible). En effet, lors de l'ouverture du spiropyrane suite à l'excitation lumineuse, la mérocyanine présente une séparation de charge importante. Le dipôle formé interagit de manière forte avec le système et joue le rôle d'un potentiel de grille local et négatif. Il permet donc le passage d'un courant plus important (Fig. 1.2.19). Dans le cas des diazobenzènes, c'est à l'aide d'un dérivé de l'antracène que la fonctionnalisation a été réalisée. Une excitation dans l'UV permet le passage de l'isomère cis à l'isomère trans, et conduit à une variation de V_{th} de 1.2 V [45]. Ce décalage en potentiel a de nouveau été interprété comme étant dû à une variation dipolaire lors du passage de l'état fondamental (trans) à l'état excité (cis).

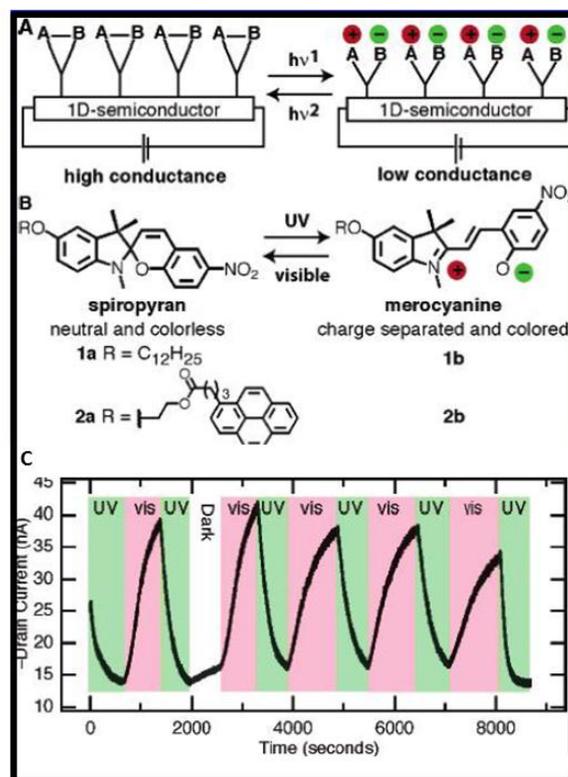


Figure 1.2.19 : A) Schémas du dispositif en présence de spiropyrane sous leur forme fermée ou ouverte. B) Structures des spiropyranes associés aux dispositifs précédents. C) Caractéristiques $I_{ds} = f(t)$ en présence ou absence de lumière UV^[44].

Toujours dans l'optique de moduler le courant à l'aide d'une excitation lumineuse, des polymères et des porphyrines ont été assemblés sur les CNFET. Concernant les premiers, la découverte la plus intéressante a été obtenue par un groupe du CEA^[46]. Les SWNT ont été fonctionnalisés de manière non-covalente par un polymère possédant des propriétés de photoconduction (P3OT). Ce processus affecte à la fois l'état On et l'état Off du dispositif,

avec une variation de quatre ordres de grandeur de la conductance suite à l'excitation lumineuse (Fig. 1.2.20). Ils ont ainsi généré un système pouvant être utilisé à la fois en tant que mémoire et interrupteur optique.

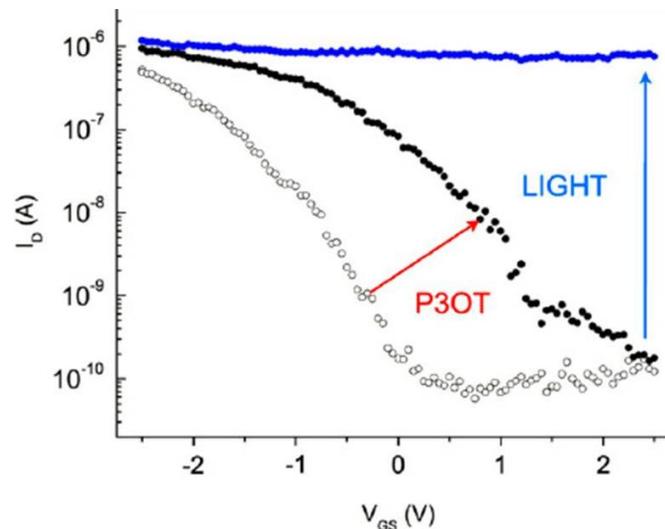


Figure 1.2.20 : Effet du greffage du polymère P3OT sur un CNFET, puis de l'application d'une excitation lumineuse sur le système. Balayage direct^[46].

Concernant les porphyrines, le groupe de Hecht^[47] a souhaité mimer le processus naturel de transfert électronique ayant lieu dans la chlorophylle. En assemblant une porphyrine de zinc sur les SWNT du dispositif, ils ont observé un transfert de charge photo-induit du nanotube vers la porphyrine (décalage de V_{th} vers les potentiels positifs). L'amplitude de ce photo-transfert électronique dépend de la longueur d'onde et de l'intensité de l'excitation, avec une valeur maximum de 0.37 électrons transférés par porphyrine pour une excitation à 420 nm et une puissance de 100W/m².

Dans une optique différente de celle mentionnée jusqu'à présent, de nombreux groupes ont cherché à développer des stratégies de reconnaissance moléculaire grâce aux fonctionnalisations. En effet, les SWNT présentent une très faible sélectivité vis-à-vis de gaz ou de la plupart des molécules (réactivité de surface indifférenciée), et surtout, il est impossible de détecter des molécules n'interagissant pas ou peu avec ceux-ci. Ces défauts peuvent être contournés en greffant des molécules elles-mêmes sélectives de certaines entités. Par exemple, la stratégie hôte-invité est une stratégie puissante et efficace permettant de distinguer différents isomères ou stéréo-isomères. En se basant sur ce principe Zhao et al.^[48] ont élaboré un dispositif de type CNEFT sur lequel ils ont assemblé des molécules de cyclodextrine à l'aide de pyrène (Fig. 1.2.21).

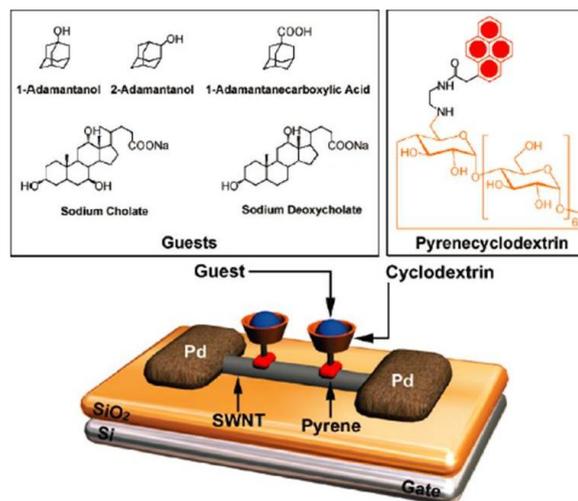


Figure 1.2.21 : CNFET sur lequel ont été assemblés des pyrenecyclodextrines, capables de détecter de nombreuses molécules organiques grâce à des modifications quantifiables de conductance du dispositif^[48].

La caractéristique intensité-potential de ce dispositif se décale vers les potentiels négatifs lors de l'interaction entre certaines molécules et la cavité de la cyclodextrine greffée, alors que celles-ci n'interagissent pas de manière non-covalente avec les SWNT et n'auraient eu aucune influence elles-mêmes sur le signal. L'importance du décalage en potentiel a été reliée avec la constante K_s de complexation entre la cyclodextrine et une molécule donnée, et attribué à une modification de la mobilité des porteurs de charge de l'ensemble SWNT-pyrèncyclodextrine. Ainsi, ce type d'assemblage peut servir non seulement à détecter de manière sélective, mais également de manière quantitative, les petites molécules organiques par une variation de la conductance au sein du dispositif. A la suite de ces travaux, le même groupe a cette fois, toujours en utilisant la même approche, fabriqué un capteur photosensible modulable à partir d'un CNFET décoré de pyrèncyclodextrine capable de détecter un complexe fluorescent de Ruthénium (ADA-Ru) (figure 1.2.22)^[49].

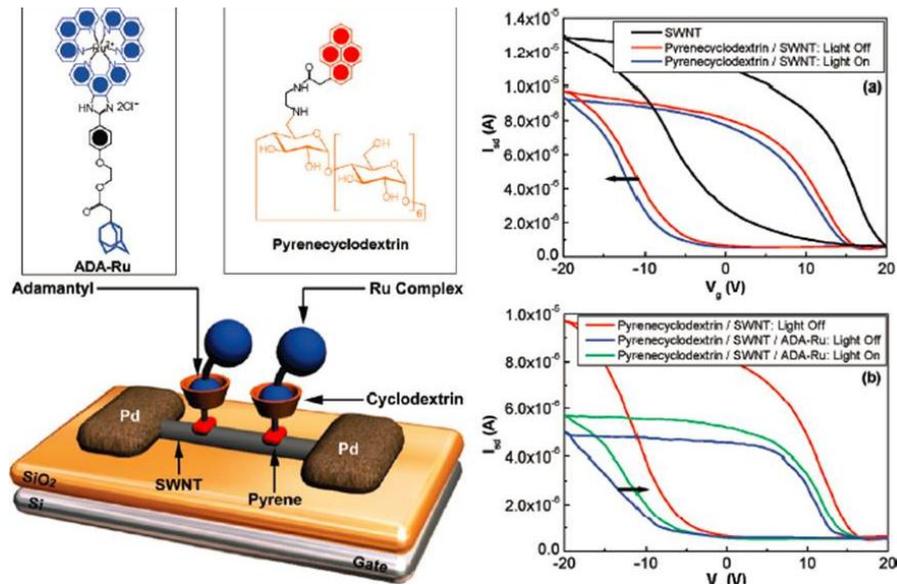


Figure 1.2.22 : CNFET sur lequel ont été assemblé des pyrenecyclodextrines capables de complexer des molécules de ADA-Ru . L'ensemble est sensible à une excitation lumineuse à 490 nm. Balayages aller/retour^[49].

Lorsque l'assemblage SWNT-pyrenecyclodextrine est éclairé ($\lambda = 280$ nm), V_{th} de l'ensemble est décalé de $-1.6V$, caractérisant un transfert de charge des pyrenecyclodextrine vers le nanotube. Au contraire, lorsque le complexe de Ru est éclairé ($\lambda = 490$ nm), le décalage se fait dans l'autre sens ($+1.9V$), mettant en évidence l'existence d'un transfert de charge de l'ensemble SWNT-pyrenecyclodextrine vers le complexe ADA-Ru. Ces phénomènes liés à une excitation lumineuse de l'ensemble sont réversibles, rendant ainsi l'ensemble très prometteur pour l'élaboration de futurs détecteurs de lumière modulables.

Suivant la même approche, des calix[4]arènes ont été greffés sur des nanotubes et intégrés à un FET, de manière à détecter et différencier de manière très sélective plusieurs isomères du xylène grâce à la poche hydrophobe caractéristique de ces macromolécules^[50].

Une dernière approche, toujours dans cette optique de sélectivité, consiste à greffer des polymères sur les CNFET. Des polymères tels que le polyéthylèneimine (PEI), le poly(m-aminobenzène acide sulfonique) (PABS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyéthylènetéréphtalate (PET) ou encore le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ont été utilisés pour fonctionnaliser des CNFET, améliorant ainsi leurs propriétés de capteurs pour détecter des entités telles que le DMPP et le DIMP (gaz utilisés par des groupes terroristes), des esters phosphatés, NH_3 , NO_2 , CO_2 , NO_2 ou encore le méthane^[32, 51-56].

- **Biomolécules :**

Les techniques courantes permettant la détection de molécules biologiques sont basées sur la spectroscopie optique, la spectroscopie de masse et sur l'électrophorèse. Ce sont malheureusement des techniques lourdes à mettre en place, très coûteuses et qui souffrent d'un problème majeur : la difficulté à en réaliser une miniaturisation. C'est pourquoi, grâce à des fonctionnalisations de CNFET à l'aide de biomolécules, de nombreux groupes ont eu l'idée d'utiliser les modifications des propriétés de transport des nanotubes pour détecter diverses protéines ou autres molécules d'intérêt biologique. Chen et collaborateurs ^[57] ont ainsi développé un capteur à protéine spécifique. Malgré la réponse importante des FET lors de l'interaction avec des protéines conduisant au même titre que des gaz comme NH₃ ou NO₂ à des variations de conductivité de plusieurs ordres de grandeur, ce phénomène d'adsorption est non spécifique : la streptavidine s'adsorbe aussi bien que l'avidine, l' α -glucosidase ou la protéine staphylococcale A. Afin de détecter sélectivement la présence de l'une ou l'autre de ces protéines, les nanotubes ont été fonctionnalisés par un polymère résistant à l'adsorption de protéine et présentant des groupes biotine pendants qui se couplent spécifiquement à la streptavidine. La variation relative de conductivité du transistor ainsi fonctionnalisé avant et après couplage spécifique à la streptavidine est d'environ 20%. Ce dispositif constitue donc un capteur performant, qui peut permettre de s'affranchir des techniques de marquage fluorescent utilisées dans la détection spécifique de protéines. Il est important de noter ici que malgré la présence d'une couche de polymère adsorbée de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur, les propriétés de conduction du nanotube restent sensibles à un changement d'environnement chimique tel que l'adsorption d'une protéine.

A la suite de cela, d'autres groupes ont travaillé sur l'évolution du transfert de charge lié aux protéines greffées sur des CNFET fonctionnalisés par des polymères ^[35, 58], ou encore sur la fonctionnalisation par des aptamères ou des anticorps afin de détecter des antigènes, de l'immunoglobine ou de la thrombine ^[59-61].

Cependant, bien que l'utilisation de molécules biologiques pour fonctionnaliser les CNFET soit en plein essor, les études n'en sont encore qu'à leurs balbutiements. En effet, avant que des biocapteurs puissent être utilisés dans la vie courante, il conviendra d'abord de s'attacher à la façon dont la conductance est affectée par l'adsorption de protéines et aux mécanismes mis en jeu, ce qui fait pour l'instant défaut.

- **Molécules / matériaux inorganiques :**

Les matériaux inorganiques, de par la présence d'une entité généralement métallique sensible à l'environnement, présentent une gamme de propriétés plus variées que celles des matériaux précédents, et peuvent résister à des conditions expérimentales plus dures que les molécules organiques. Les premières études ont porté sur la fonctionnalisation des nanotubes par des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Au, etc.) afin de détecter des gaz [62-65]. Puis, en raison de la possibilité de modifier le gap de certaines nanoparticules via une excitation lumineuse, celles-ci ont été employées pour générer des dispositifs optoélectroniques. Ainsi, le groupe de Stoddart^[66] a utilisé un réseau de CNFET afin d'étudier l'existence d'un transfert de charge lors de la fonctionnalisation des SWNT par un ensemble pyrène-(nanoparticules de CdSe) (Fig. 1.2.23).



Figure 1.2.23: CNFET sur lequel ont été assemblées des nanoparticules de CdSe via des pyrènes^[66].

Les expériences réalisées démontrent l'existence d'un transfert à l'aide d'un changement de conductance du dispositif, et par des mesures de quenching de fluorescence. L'importance de ce transfert dépend fortement de l'intensité lumineuse et de la longueur d'onde qui sont utilisées, et atteint un maximum de 2.2 électrons échangés par pyrène-(nanoparticule de CdSe).

Toujours dans cette optique de créer des photodétecteurs, d'autres groupes ont cherché à mimer des processus naturels comme la photosynthèse ou la vision^[67]. Des nanoparticules

de TiO_2 dérivées à l'aide de longues chaînes alkyles d'acide oléique ont été assemblées par interaction hydrophobe sur des nanotubes. Des variations significatives du courant de bias ont alors été observées quand le dispositif, initialement dans le noir, est éclairé par une radiation dans l'UV. L'intensité diminuant lors de l'application de la lumière, les auteurs en ont déduit que ceci était dû à la création de nouveaux centres de diffusion par les particules de TiO_2 . En effet, les électrons créés dans ces nanoparticules suite à l'illumination peuvent diffuser les trous et ainsi diminuer la conductivité de type p du système. Suite à cela, des études sur des dispositifs fonctionnalisés par des composés tels que ZnO ou SnO_2 ont été réalisées^[68]. Ceux à base de ZnO présentent une conductance dépendante de la longueur d'onde avec jusqu'à 5 ordres de grandeur de différence, tandis que ceux à base de SnO_2 peuvent être utilisés pour détecter des gaz.

Enfin, une dernière application très intéressante de la fonctionnalisation des CNFET est la détection magnétique à l'échelle d'une molécule unique, ce qui offre un moyen à long-terme de lire une information magnétique encodée dans une molécule magnétique. Le groupe de Wernsdorfer^[69] a pour cela assemblé, à l'aide de pyrène, un SMM à base de Fe_4 . En contrôlant le greffage de manière à ce qu'une seule entité soit sur les nanotubes, ils ont démontré la sensibilité du CNFET au SMM. Ces résultats ouvrent la voie à l'élaboration de dispositifs de spintronique à base de « double-dot » moléculaire, où un nombre contrôlé de nanoaimants sont couplés à un nanodispositif électronique, conduisant ainsi à la détection d'un effet de type magnéto-Coulomb (voir 1.3.2). Ces propriétés et résultats propres à la spintronique sont présentés et développés dans la partie suivante.

- [1] a) A. Aviram, *Chemical Physics Letters* **1974**, 29, 277-283. b) Wikipedia
- [2] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, 393, 49-52.
- [3] P. Avouris, Z. H. Chen, V. Perebeinos, *Nat Nanotechnol* **2007**, 2, 605-615.
- [4] S. Rasmita, *International Journal of Electronic Engineerin Research* **2009**, 1, 117-125.
- [5] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, P. Avouris, *Phys Rev Lett* **2002**, 89.
- [6] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl Phys Lett* **1998**, 73, 2447-2449.
- [7] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, P. Avouris, *Appl Phys Lett* **2002**, 81, 1359-1359.
- [8] Z. H. Chen, D. Farmer, S. Xu, R. Gordon, P. Avouris, J. Appenzeller, *Ieee Electr Device L* **2008**, 29, 183-185.
- [9] D. B. Farmer, R. G. Gordon, *Nano Lett* **2006**, 6, 699-703.
- [10] J. Cao, Q. Wang, H. Dai, *Nat Mater* **2005**, 4, 745-749.
- [11] Y. M. Lin, J. C. Tsang, M. Freitag, P. Avouris, *Nanotechnology* **2007**, 18.
- [12] V. K. Sangwan, V. W. Ballarotto, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, *Appl Phys Lett* **2008**, 93.
- [13] S. M. Sze, *Wiley* **1981**.
- [14] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, P. Avouris, *Phys Rev Lett* **2002**, 89.
- [15] F. Leonard, J. Tersoff, *Phys Rev Lett* **2000**, 84, 4693.
- [16] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys Rev Lett* **2001**, 87.
- [17] P. Avouris, *Proceedings IEEE* **2003**, 91, 1772.
- [18] M. Radosavljevic, S. Heinze, J. Tersoff, P. Avouris, *Appl Phys Lett* **2003**, 83, 2435.
- [19] A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, P. McIntyre, P. McEuen, M. Lundstrom, H. J. Dai, *Nat Mater* **2002**, 1, 241.
- [20] R. V. Seidel, A. P. Graham, J. Kretz, B. Rajasekharan, G. S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein, *Nano Lett* **2005**, 5, 147.
- [21] J. Chen, C. Klinke, A. Afzali, P. Avouris, *Appl Phys Lett* **2005**, 86.

- [22] A. Javey, J. Guo, D. B. Farmer, Q. Wang, E. Yenilmez, R. G. Gordon, M. Lundstrom, H. J. Dai, *Nano Lett* **2004**, *4*, 1319.
- [23] B. L. Allen, P. D. Kichambare, A. Star, *Adv Mater* **2007**, *19*, 1439.
- [24] K. Besteman, J. O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, C. Dekker, *Nano Lett* **2003**, *3*, 727.
- [25] J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. J. Cho, H. J. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622.
- [26] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris, *Nano Lett* **2001**, *1*, 453.
- [27] M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, P. L. McEuen, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *Phys Rev B* **2000**, *61*, 10606.
- [28] P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* **2001**, *292*, 706.
- [29] S. Heinze, J. Tersoff, P. Avouris, *Appl Phys Lett* **2003**, *83*, 5038.
- [30] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, O. Wang, Y. M. Li, H. J. Dai, *Nano Lett* **2003**, *3*, 193.
- [31] D. Sung, S. Hong, Y. H. Kim, N. Park, S. Kim, S. L. Maeng, K. C. Kim, *Appl Phys Lett* **2006**, *89*.
- [32] P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat, *Sensor Actuat B-Chem* **2009**, *140*, 304.
- [33] C. M. Aguirre, P. L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins, R. Martel, *Adv Mater* **2009**, *21*, 3087.
- [34] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature* **2005**, *434*, 194.
- [35] A. Star, T. R. Han, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1421.
- [36] X. L. Liu, Z. C. Luo, S. Han, T. Tang, D. H. Zhang, C. W. Zhou, *Appl Phys Lett* **2005**, *86*.
- [37] M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y. G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen, *Science* **2000**, *288*, 494.
- [38] E. S. Snow, F. K. Perkins, *Nano Lett* **2005**, *5*, 2414.
- [39] S. Liu, Q. Shen, Y. Cao, L. Gan, Z. X. Wang, M. L. Steigerwald, X. F. Guo, *Coordin Chem Rev* **2010**, *254*, 1101.
- [40] M. J. Blanco, M. C. Jimenez, J. C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J. P. Sauvage, *Chem Soc Rev* **1999**, *28*, 293.
- [41] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172.
- [42] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science* **1999**, *285*, 391.

- [43] M. R. Diehl, D. W. Steuerman, H. R. Tseng, S. A. Vignon, A. Star, P. C. Celestre, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chemphyschem* **2003**, *4*, 1335.
- [44] X. F. Guo, L. M. Huang, S. O'Brien, P. Kim, C. Nuckolls, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 15045.
- [45] J. M. Simmons, I. In, V. E. Campbell, T. J. Mark, F. Leonard, P. Gopalan, M. A. Eriksson, *Phys Rev Lett* **2007**, *98*.
- [46] J. Borghetti, V. Derycke, S. Lenfant, P. Chenevier, A. Filoramo, M. Goffman, D. Vuillaume, J. P. Bourgoin, *Adv Mater* **2006**, *18*, 2535.
- [47] D. S. Hecht, R. J. A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K. S. Chichak, J. F. Stoddart, G. Gruner, *Nano Lett* **2006**, *6*, 2031.
- [48] Y. L. Zhao, L. B. Hu, J. F. Stoddart, G. Gruner, *Adv Mater* **2008**, *20*, 1910.
- [49] Y. L. Zhao, L. B. Hu, G. Gruener, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 16996.
- [50] D. Wang, *Angewandte Chemie International edition* **2008**.
- [51] E. Bekyarova, I. Kalinina, M. E. Itkis, L. Beer, N. Cabrera, R. C. Haddon, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 10700.
- [52] K. Cattanaach, R. D. Kulkarni, M. Kozlov, S. K. Manohar, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4123.
- [53] D. R. Kauffman, A. Star, *J Phys Chem C* **2008**, *112*, 4430.
- [54] O. Kuzmych, B. L. Allen, A. Star, *Nanotechnology* **2007**, *18*.
- [55] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, J. T. Yardley, *Nano Lett* **2003**, *3*, 877.
- [56] A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J. C. P. Gabriel, G. Gruner, *Adv Mater* **2004**, *16*, 2049.
- [57] R. J. D. Chen, H. J., *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **2003**, *100*, 4984.
- [58] K. Bradley, M. Briman, A. Star, G. Gruner, *Nano Lett* **2004**, *4*, 253.
- [59] C. Li, M. Curreli, H. Lin, B. Lei, F. N. Ishikawa, R. Datar, R. J. Cote, M. E. Thompson, C. W. Zhou, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 12484.
- [60] K. Maehashi, T. Katsura, K. Kerman, Y. Takamura, K. Matsumoto, E. Tamiya, *Anal Chem* **2007**, *79*, 782.
- [61] H. M. So, K. Won, Y. H. Kim, B. K. Kim, B. H. Ryu, P. S. Na, H. Kim, J. O. Lee, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 11906.
- [62] J. Kong, M. G. Chapline, H. J. Dai, *Adv Mater* **2001**, *13*, 1384.
- [63] M. Penza, G. Cassano, R. Rossi, M. Alvisi, A. Rizzo, M. A. Signore, T. Dikonimos, E. Serra, R. Giorgi, *Appl Phys Lett* **2007**, *90*.
- [64] I. T. Sayagoa, E. ; Munoz, E., *Sensor Actuat B-Chem* **2007**.

- [65] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J. C. P. Gabriel, *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 21014.
- [66] L. Hu, Y. L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. F. Stoddart, G. Gruner, *Adv Mater* **2008**, *20*, 939.
- [67] S. Liu, J. M. Li, Q. Shen, Y. Cao, X. F. Guo, G. M. Zhang, C. Q. Teng, J. Zhang, Z. F. Liu, M. L. Steigerwald, D. S. Xu, C. Nuckolls, *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48*, 4759.
- [68] G. H. Lu, L. E. Ocola, J. H. Chen, *Adv Mater* **2009**, *21*, 2487.
- [69] L. Bogani, C. Danieli, E. Biavardi, N. Bendiab, A. L. Barra, E. Dalcanale, W. Wernsdorfer, A. Cornia, *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48*, 746.

1.3 APPLICATIONS FUTURES A LA SPINTRONIQUE MOLECULAIRE

1.3.1 Introduction

L'année 2007 a vu A. Fert et P. Grünberg récompensés par le Prix Nobel de Physique pour la découverte du phénomène de magnétorésistance géante (GMR) en 1988 et d'un nouveau type d'électronique en ayant découlé, basé non plus sur la charge mais sur le spin de l'électron : la spintronique. Ces recherches ont conduit avec une rapidité remarquable à des applications de grande ampleur. Les années 90 ont ainsi vu apparaître de nouvelles générations de têtes de lecture de disques durs, basées sur le concept de vanne de spin qui utilise la propriété de magnétorésistance géante. La GMR (Giant MagnetoResistance) repose sur une différence de conductivité des électrons de spins opposés qui peut être modulée par un champ magnétique extérieur. Le dispositif consiste en deux électrodes ferromagnétiques séparées par un matériau conducteur d'épaisseur nanométrique (Fig. 1.3.1). En champ nul, les deux électrodes ferromagnétiques sont couplées de manière antiferromagnétique. Dans cette configuration la conductivité au sein du système est minimale car ni les électrons de spin up ni ceux de spin down ne peuvent traverser le dispositif. En appliquant un champ magnétique, les deux électrodes ferromagnétiques auront leurs moments parallèles et dans ce cas les électrons dont le moment de spin aura la même direction et le même sens que ceux des électrodes traverseront le dispositif et induiront ainsi une forte conductivité au sein du système. Le phénomène de magnétorésistance géante est au final généré par la différence de résistance existant suite aux fluctuations d'un champ magnétique. Ces GMR constituent maintenant un composant électronique standard dont le marché représente plusieurs milliards de dollars par an^[1].

Cependant la spintronique ne se limite pas aux têtes de lecture de disques durs. Plus généralement, elle s'attache à développer une électronique où l'information est encodée non plus sous forme de charges électriques mais sous forme de spins ou de courant de spins. Malheureusement, il est très difficile de générer, transporter et détecter les courants de spin. Sharma a proposé une explication assez simple imageant ces courants^[1]. Il faut s'imaginer un flux d'électrons circulant à travers un fil et ne contenant que des électrons de type spin up. En additionnant à ce flux un autre courant similaire circulant dans la direction opposée mais constitué uniquement de spins down, on obtient un courant de spin pur et théorique, et ce sans transfert de particules (Fig. 1.3.1).

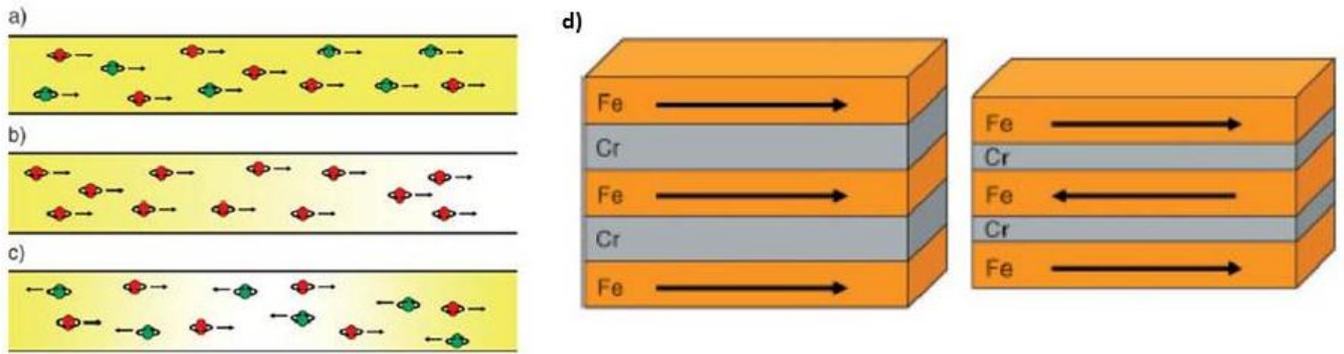


Figure 1.3.1 : a) un courant électronique classique, b) un courant de charge et de spin, c) un pur courant de spin. Le spin et la direction du mouvement des électrons sont indiqués. d) schémas de principe d'une GMR^[1].

Il existe plusieurs différences majeures entre un courant de charges et un courant de spins qui confèrent des avantages importants à la spintronique par rapport à l'électronique. Il y a, pour les courants de spin, absence de résistivité ohmique (le plus gros avantage), absence de transport de charge, et invariance du courant suite à une inversion temporelle. De plus, comme le courant de spins est associé à un flux de spin qui est une quantité vectorielle (moment angulaire), une information quantique peut-être transportée à travers des structures semi-conductrices de manière analogue à la lumière polarisée. Pour obtenir un courant de ce type, appelé courant polarisé en spin, il peut être utile d'utiliser des composés eux-mêmes polarisés en spin tels que les ferroaimants semi-métalliques (ou métalliques aussi) (Fig. 1.3.2).

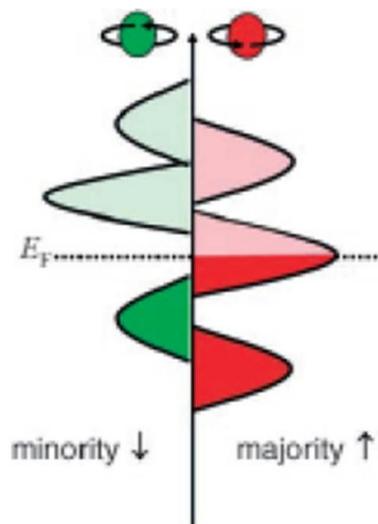


Figure 1.3.2 : Densité d'états pour un ferroaimant semi-métallique. On observe un gap pour les spins minoritaires (absence de conduction) et un maxima pour les majoritaires au niveau de Fermi. Ceci conduit à un courant polarisé en spins majoritaires^[1].

Le domaine de la spintronique suscite un effort de recherche très important du fait des limitations inhérentes à la technologie à base de silicium^[1-4]. En effet, les cinquante dernières années ont été marquées par l'évolution considérable de la microélectronique (transistors, microprocesseurs) où l'information est encodée en digits ou bits de taille de plus en plus réduite, sous forme d'absence ou de présence de charge électrique. Les dimensions des bits se rapprochent aujourd'hui des dimensions atomiques, annonçant peut-être la fin de l'hégémonie des technologies à base de silicium. C'est pourquoi l'encodage des informations sous forme de spins pourrait présenter de nombreux avantages. Un dispositif de type spintronique devrait idéalement pouvoir permettre de lire, écrire et stocker l'information simultanément au même endroit (via l'utilisation d'impulsions électromagnétiques), augmentant ainsi la rapidité des étapes logiques. De plus, les énergies engagées dans la dynamique de spin sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles engagées dans la manipulation de charges électriques, laissant présager une forte diminution de la consommation électrique pour ces dispositifs. La littérature prévoit également des densités d'intégration sur puces accrues par rapport aux dispositifs classiques à base de semi-conducteurs (transistors).

Bien naturellement, comme pour toute nouvelle avancée, le développement de cette technologie rencontre des obstacles^[1, 2, 5]. Les composants de spintronique du type de ceux employés dans les têtes de lecture constituent de bons filtres à spins mais ne permettent pas d'amplifier un signal comme le ferait un transistor à base de semi-conducteur classique.

Pour pallier ce problème, dès 1989^[1] un transistor à spin théorique, dont deux électrodes ferromagnétiques constitueraient la source et le drain et un semi-conducteur du type indium-aluminium-arsenic constituerait le canal de conduction à deux dimensions, a été imaginé (Fig. 1.3.3). Cependant, il n'a pas été obtenu expérimentalement car il s'avère difficile d'injecter des spins polarisés dans le canal en raison des barrières existant à l'interface métal/semi-conducteur.

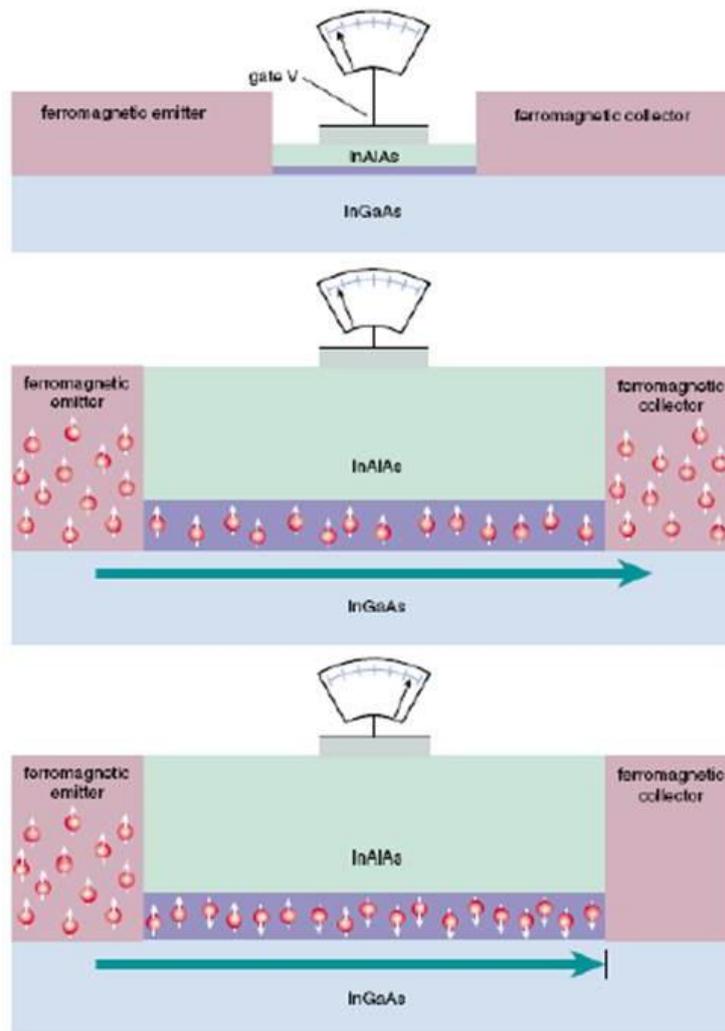


Figure 1.3.3 : Schéma du principe d'un transistor à spin. Le potentiel de grille appliqué peut moduler le couplage spin-orbite des électrons du semi-conducteur et rendre ainsi le canal passant ou bloquant^[1].

Ce problème de l'injection d'un courant de spin au sein d'un semi-conducteur est un problème majeur et constitue un verrou fondamental et technologique. Une solution possible est d'utiliser des ferroaimants semi-conducteurs pour injecter les courants de spin dans un autre semi-conducteur. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de semi-conducteurs ferromagnétiques. Une solution peut venir des systèmes moléculaires qui pourraient avoir cette propriété. Il s'agit de la première approche de la spintronique moléculaire, mais ce n'est bien sûr pas la seule.

1.3.2 La spintronique moléculaire

1.3.2.1 Présentation

L'électronique moléculaire a connu un vif intérêt ; Son objectif est de réduire la taille des dispositifs et d'augmenter la puissance des microprocesseurs^[6]. L'électronique moléculaire consiste à remplacer les semi-conducteurs inorganiques usuels par des molécules organiques, ce qui confère aux dispositifs certains avantages. Les dispositifs moléculaires présentent par exemple de faibles coûts de fabrication : alors que les dispositifs classiques nécessitent des températures élevées lors des étapes de croissance cristalline épitaxiée et de lithographie, leurs analogues moléculaires sont obtenus à basse température, à partir de matériaux peu coûteux. De plus, la versatilité de la chimie organique pourrait permettre de créer d'innombrables dispositifs aux propriétés originales.

Récemment, les champs de la spintronique et de l'électronique moléculaire se sont rejoins. Cette interpénétration des deux disciplines provient principalement de la découverte inattendue selon laquelle il est possible de transporter un courant polarisé en spin sur des distances relativement longues (de quelques nanomètres pour certains composés organiques semi-conducteurs à plus d'un micron pour les nanotubes de carbone). En effet, les couplages spin-orbite et hyperfins sont faibles dans les matériaux organiques, ce qui contribue à supprimer les causes de la relaxation de spin et permet d'augmenter les longueurs de cohérence des ondes de spin, vecteurs de l'information en spintronique. En outre, le problème de l'injection d'électrons polarisés en spin dans le dispositif est évité pour les dispositifs à molécules uniques car le contact aux électrodes génère généralement un courant tunnel, permettant de retenir la polarisation.

Si l'association de la spintronique et de l'électronique moléculaire est résolument tournée vers le champ des applications, elle passe par l'étude de phénomènes physiques fondamentaux. La manipulation de courant avec des spins ou de spins avec des courants nécessite la compréhension fondamentale et la maîtrise du couplage entre électrons de conduction et spins. Plusieurs effets mettant en évidence l'existence d'un tel couplage sont recensés dans la littérature tels que le blocage de spin, le retournement de l'aimantation par effet tunnel (QTM : quantum tunneling of the magnetization) dans les molécules aimants ou encore l'effet Kondo dans les molécules^[7-11].

Dans cette partie et afin d'expliciter les objectifs à terme des travaux effectués dans cette thèse, nous allons nous focaliser sur la spintronique moléculaire applicable aux transistors via la description des phénomènes au sein de transistors à molécule unique. Ces derniers sont constitués de deux électrodes métalliques (magnétiques ou non magnétiques) jouant le rôle de source et de drain et connectées à une molécule de type paramagnétique ainsi que d'une grille (substrat).

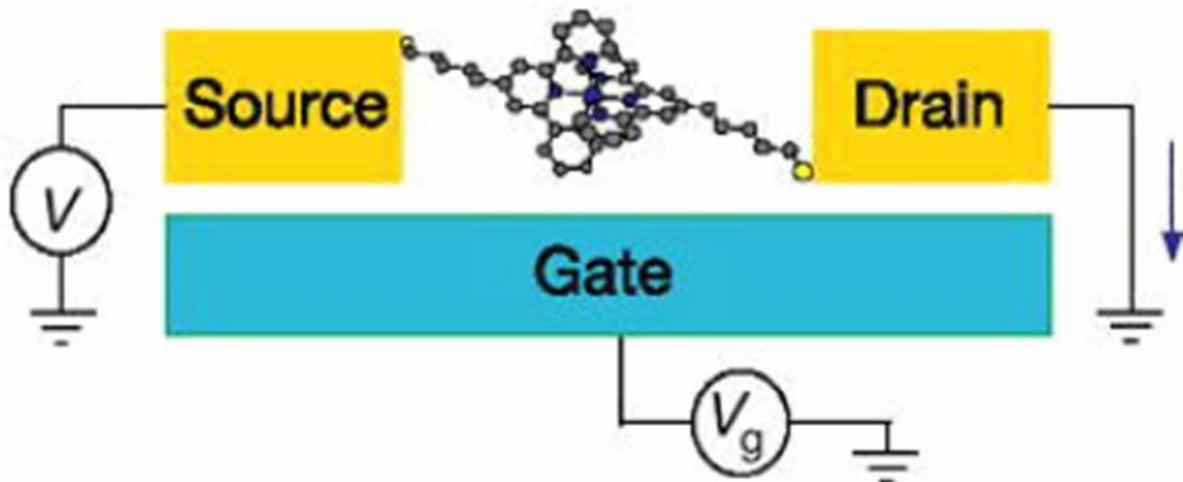


Figure 1.3.4 : Schéma de principe d'un transistor à molécule unique^[11].

Comme cela a été évoqué dans la partie 1.2, le transport pour ce type de dispositif est gouverné par le contact aux électrodes. La force du couplage entre la molécule et les électrodes conduit à faire varier les énergies relatives des orbitales frontières de la molécule et des niveaux de Fermi des électrodes, jouant ainsi sur la hauteur et la largeur des barrières de Schottky. Plus les électrodes sont couplées avec la molécule, plus il est facile pour les porteurs de charge de passer au travers de la barrière de Schottky par effet tunnel.

Certains des phénomènes présents en spintronique, et notamment concernant les transistors vont maintenant être développés.

1.3.2.2 Effet Kondo

L'effet Kondo^[12] désigne le comportement particulier de certains conducteurs électriques à basse température. La résistance électrique des solides comme les métaux diminue généralement avec la température, pour se stabiliser vers une valeur constante. Dans certaines conditions, il est possible de modifier le comportement de ces matériaux en y

ajoutant des impuretés magnétiques (alliage magnétique dilué), on observe alors qu'en dessous d'une température T_K , pouvant varier de quelques kelvins à plusieurs centaines selon l'alliage, la résistance du matériau dopé augmente à nouveau. L'effet Kondo désigne cette augmentation de la résistance à basse température. L'existence de cet effet a récemment pu être observé sur un transistor à molécule unique (deux électrodes d'or connectées par une molécule portant des bras alkylthiols) par le groupe de Park^[11]. Une description détaillée de cet effet est fournie en annexe IV.

1.3.2.3 Autres effets liant courants et spins

1.3.2.3.1 Préambule : notion de Molécule aimant^[7]

Les molécules aimants ou Single Molecule Magnet (SMM) sont des molécules magnétiques de taille nanométriques présentant une relaxation lente de l'aimantation à basse température. Leurs propriétés magnétiques sont décrites à l'aide d'un Hamiltonien phénoménologique de spin de la forme

$$\hat{H} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + g\mu_B\mu_0\vec{S} \cdot \vec{H}$$

où $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ sont les opérateurs de spin, D et E sont les paramètres d'anisotropie magnétique et le dernier terme décrit l'effet Zeeman sous l'action du champ \mathbf{H} (cet Hamiltonien ne décrit que l'état de spin fondamental). En l'absence de champ magnétique, les deux premiers termes lèvent la dégénérescence sur les niveaux M_S . Dans le cas d'une molécule aimant, D est négatif et la molécule possède un axe de facile aimantation le long de S_z . L'énergie potentielle en fonction de M_S a l'allure d'un double puits, les niveaux $M_S = \pm S$ étant les plus bas en énergie et étant situés de part et d'autre d'une barrière d'énergie potentielle d'amplitude $\Delta = DS^2$ (Fig. 1.3.7a). On applique un champ magnétique qui amène le système dans l'état $M_S = -S$. On coupe ensuite ce champ magnétique. Pour renverser l'aimantation, le moment de spin doit franchir cette barrière énergétique en gravissant les $(2S+1)$ niveaux M_S . Le temps de relaxation de l'aimantation va donc suivre une dépendance en température de type Arrhénius, augmentant exponentiellement lorsque la température est baissée. Si le temps de relaxation est long à basse température, l'aimantation est dite « bloquée », ce qui se caractérise par l'ouverture d'un cycle d'hystérésis dans la courbe d'aimantation en fonction du champ (Fig. 1.3.7b).

Le deuxième terme de l'Hamiltonien de spin contient des termes transverses S_x^2 et S_y^2 qui mélangent des niveaux $M_S > 0$ à des niveaux $M_S < 0$. Ce mélange est responsable de la relaxation de l'aimantation par effet tunnel, à travers la barrière d'énergie potentielle. Celle-ci se manifeste par des marches dans le cycle d'hystérésis.

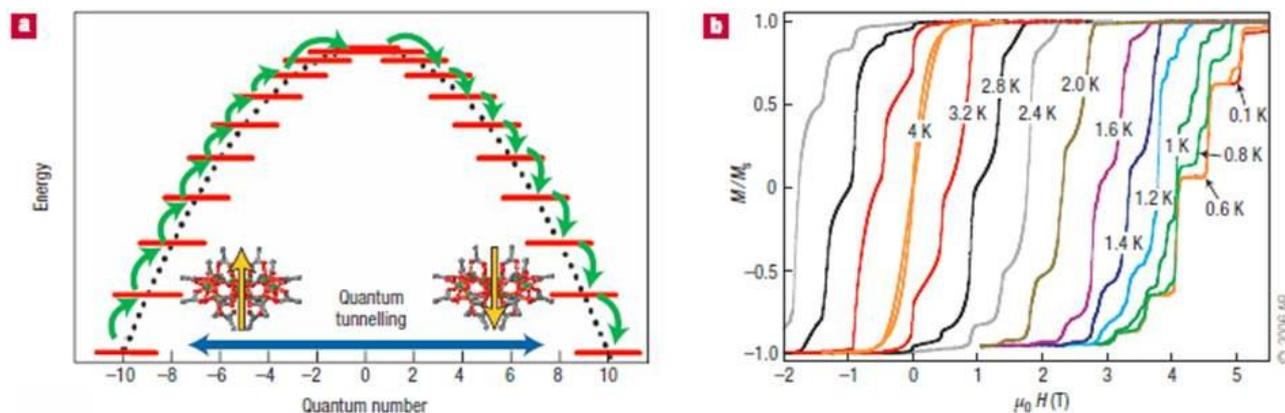


Figure 1.3.7 : a) échelle de spin d'une molécule aimant de spin fondamental $S = 10$. La transition se fait par effet tunnel ou par absorption/émission de phonons. b) cycles d'hystérésis de cristaux de la molécule aimant $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{[7]}$.

1.3.2.3.2 Dispositifs à base de SMM

On recense dans la littérature un petit nombre d'études de dispositifs moléculaires à base de molécules magnétiques. Ces études démontrent quelques aspects intéressants liant spin et courant électrique. Tout d'abord, le groupe de Heersche^[8] a étudié le comportement électrique d'un transistor comportant deux électrodes d'or et une molécule de Mn_{12} (SMM) faiblement couplée aux électrodes en tant qu'îlot. Ils ont montré que les études de la conductance différentielle de ce dispositif en suivant le phénomène de blocage de spin propre au SMM à basse température permettaient d'évaluer la barrière d'anisotropie magnétique de ce dernier. Ceci montre qu'il est possible de sonder les états magnétiques d'une molécule par des mesures électriques. Ensuite, Misiorny et al.^[13, 14] ont étudié un système où une molécule de Fe_8 préparée dans un état M_S de spin donné connectait soit deux électrodes non magnétiques, soit deux électrodes ferromagnétiques. Dans le cas d'un courant non polarisé en spin, l'aimantation de la molécule est annulée à mesure que le bias imposé augmente, tous les états M_S devenant équiprobables à partir d'un bias seuil relié à la barrière d'anisotropie de la molécule. Dans le cas d'un courant polarisé, on observe à partir du même bias seuil un renversement complet de l'aimantation de la molécule par interaction d'échange avec les spins minoritaires. Cette étude prévoit donc la possibilité d'écrire localement de l'information

sans utiliser de champ magnétique, mais en faisant simplement passer un courant polarisé en spin à travers la molécule mémoire (concept de transfert de spin). Ces quelques expériences montrant qu'il est possible de coupler efficacement un courant et une information magnétique font de la spintronique moléculaire un domaine extrêmement prometteur. Forts de l'utilisation de molécules uniques pour étudier des effets de couplage électrons-spins, quelques groupes ont suggéré d'utiliser un des matériaux les plus en vogue du moment dans des transistors à spintronique : les nanotubes de carbone.

1.3.3 Spintronique moléculaire à base de nanotubes de carbone

Comme il a été mentionné précédemment au 1.1 et 1.2, les nanotubes de carbones sont des molécules unidimensionnelles (diamètre de l'ordre du nanomètre et longueur pouvant aller jusqu'au centimètre) pouvant être métalliques ou semi-conducteurs en fonction de leur chiralité, et de ce fait employés dans des dispositifs de type CNFET.

Les transistors à SWNT unique présentent, au même titre que les transistors à molécule unique envisagés dans cette partie, des phénomènes tels que l'effet Kondo ^[15, 16] ou de vanne de spin. Leurs avantages pour des utilisations en spintronique moléculaire sont leur faible barrière Schottky (modulable à l'aide de la grille) permettant aux porteurs de charge de passer relativement aisément à l'interface par effet tunnel, le libre parcours moyen important des porteurs (bien supérieur à tous les types de nanofils d'autres conducteurs), et la grande longueur de cohérence pour les spins de ces mêmes porteurs. Ceci permet de réaliser expérimentalement des systèmes qualifiés de dispositifs à spintronique dans lesquels on peut observer un régime balistique de transport. Quelques exemples des résultats obtenus jusqu'à lors dans ce domaine sont présentés ci-dessous.

1.3.3.1 Vanne de spin moléculaire

La raison principale de l'utilisation des SWNT en spintronique moléculaire réside dans la possibilité d'observer dans les dispositifs les intégrant de très grandes cohérences de spin ^[6, 17]. Au même titre que des molécules organiques, les nanotubes sont le siège d'un couplage spin-orbite faible. De plus, l'interaction hyperfine y est extrêmement faible et la vitesse des porteurs de charge y est très élevée. Ces porteurs peuvent donc parcourir des

distances de l'ordre du μm pendant le temps de vie du moment de spin. Hueso et collaborateurs^[17] ont ainsi observé des longueurs de cohérence de spin de l'ordre d'un micromètre dans un transistor à nanotube unique connecté à des électrodes ferromagnétiques. Dans ce dispositif, les électrodes utilisées sont des semi-métaux et présentent donc une polarisation de spin proche de 100%. La magnétorésistance vaut 61% à 5K, ce qui constituait à l'époque le record de magnétorésistance sur un dispositif moléculaire (depuis, comme il sera présenté en 1.3.3.4, des résistances de l'ordre de 300% ont été observées). Une valve de spin moléculaire a donc été obtenue. Les performances de ce dispositif sont exceptionnelles et permettent d'envisager son utilisation pour délivrer à un endroit spécifique un spin unique, de polarisation bien définie.

1.3.3.2 Effet Kondo dans les SWNT

A basse température, les nanotubes sont gouvernés par des effets quantiques (domaine par ailleurs intéressant pour l'utilisation de SMM), et une fois que la distance entre les électrodes est suffisamment réduite, les SWNT sont mieux décrits par un nombre discret de niveaux d'énergie également espacés (comme les molécules)(Fig. 1.3.8). Ainsi, de la même manière que pour les Quantum Dot (QD), pour des couplages électrode-SWNT faibles, les fonctions d'onde des tubes ne sont plus des états propres du système et doivent être remplacés par des états hybrides. On parle alors d'une configuration de type QD « ouvert », et quand un électron non-apparié occupe un de ces états, son spin peut être renversé par le courant d'électrons circulant dans le nanotube, et un écrantage du spin apparaît. Cet effet, réalisable uniquement lorsque le spin au sein du QD est non-apparié, génère une augmentation de l'intensité pour un bias nul, ce qui conduit à une courbe de conductance différentielle $\frac{\partial I}{\partial V}$ analogue à celles propres à l'effet Kondo.

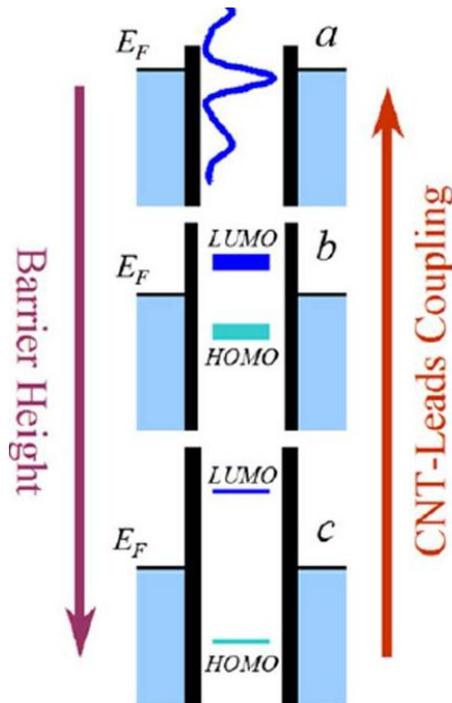


Figure 1.3.8 : Effet du couplage électrodes-SWNT sur la barrière de Schottky à l'interface^[7].

Odom et collaborateurs ont vérifié l'existence de cet effet Kondo dans un système constitué d'un SWNT métallique sur lequel un petit cluster d'atomes de cobalt est déposé ^[18]. A la différence des systèmes présentés jusqu'ici, l'étude n'a pas été réalisée à partir d'un transistor avec ses trois électrodes de source, de drain et de grille mais en utilisant la pointe d'un STM comme source et la surface du NT métallique comme drain. Les mesures spectroscopiques ont révélé la présence d'un pic aigu au voisinage du niveau de Fermi lorsque la pointe se trouve au-dessus ou à proximité d'un cluster de Cobalt. Ce pic a été attribué à une résonance Kondo dont l'amplitude décroît à mesure que la pointe est éloignée du cluster. Des expériences de contrôle ont été menées en remplaçant les clusters de cobalt magnétiques par des clusters non magnétiques d'argent d'une part, et en sondant un cluster de cobalt déposé sur un nanotube semiconducteur d'autre part. Dans chacune de ces deux expériences, la résonance proche du niveau de Fermi n'est pas observée, confirmant le caractère Kondo du pic de densité d'état observé en premier lieu. Cette étude démontre qu'il existe un couplage entre les électrons de conduction d'un nanotube métallique et un centre magnétique déposé à sa surface. Elle confirme ainsi que les SWNT constituent un matériau prometteur pour la spintronique moléculaire.

1.3.3.3 Jonction Josephson avec des nanotubes de carbone

Le SQUID, ou Super Conducting Interference Device, utilisé en mode magnétomètre permet la mesure des propriétés magnétiques de matériaux massifs ^[18]. Dans sa version miniaturisée, ou microSQUID, il donne accès à l'observation d'effets quantiques magnétiques tels que le renversement de l'aimantation de nanoparticules ou de molécules aimants à l'état microcristallin. Ce dispositif est constitué d'une boucle supraconductrice comportant deux jonctions « supraconducteur – milieu non supraconducteur – supraconducteur » appelées jonctions Josephson. Son principe de fonctionnement repose sur l'effet Josephson, c'est-à-dire sur le transfert tunnel de paires de Cooper (paire d'électrons liés à basse température dont l'état est responsable de la conductivité) à travers le milieu non supraconducteur. La propriété permettant de mesurer le champ magnétique induit par l'objet analysé est la suivante. Le courant supra maximal parcourant la boucle est modulé périodiquement par le flux magnétique entrant dans la boucle, la période de cette modulation étant égale au quantum de flux magnétique. La variation d'aimantation ΔM induite par le renversement de l'aimantation d'une molécule aimant et la variation de flux magnétique $\Delta\Phi$ résultante sont reliées par la relation $\Delta\Phi = \alpha * \Delta M$, où α est appelée facteur de couplage de flux. α est d'autant plus grand que la section de la jonction Josephson est de taille comparable aux dimensions de l'objet étudié. Ainsi, un SQUID « ordinaire » est suffisamment sensible pour étudier environ 1 mg d'une molécule aimant. Pour étudier un monocristal contenant environ 1000 spins de cette molécule, un micro-SQUID comportant des jonctions micrométriques a été réalisé. Pour résoudre les propriétés magnétiques d'une molécule unique ou d'un objet de taille nanométrique, on comprend alors qu'il faille utiliser des jonctions Josephson elles aussi de dimensions nanométriques.

En 2006, la faisabilité de jonctions Josephson utilisant un nanotube de carbone unique comme milieu non supraconducteur a été démontrée par le groupe de Wernsdorfer ^[18]. Ils ont utilisé ce type de jonction pour développer un SQUID de taille nanométrique, le nanoSQUID (Fig. 1.3.9a).

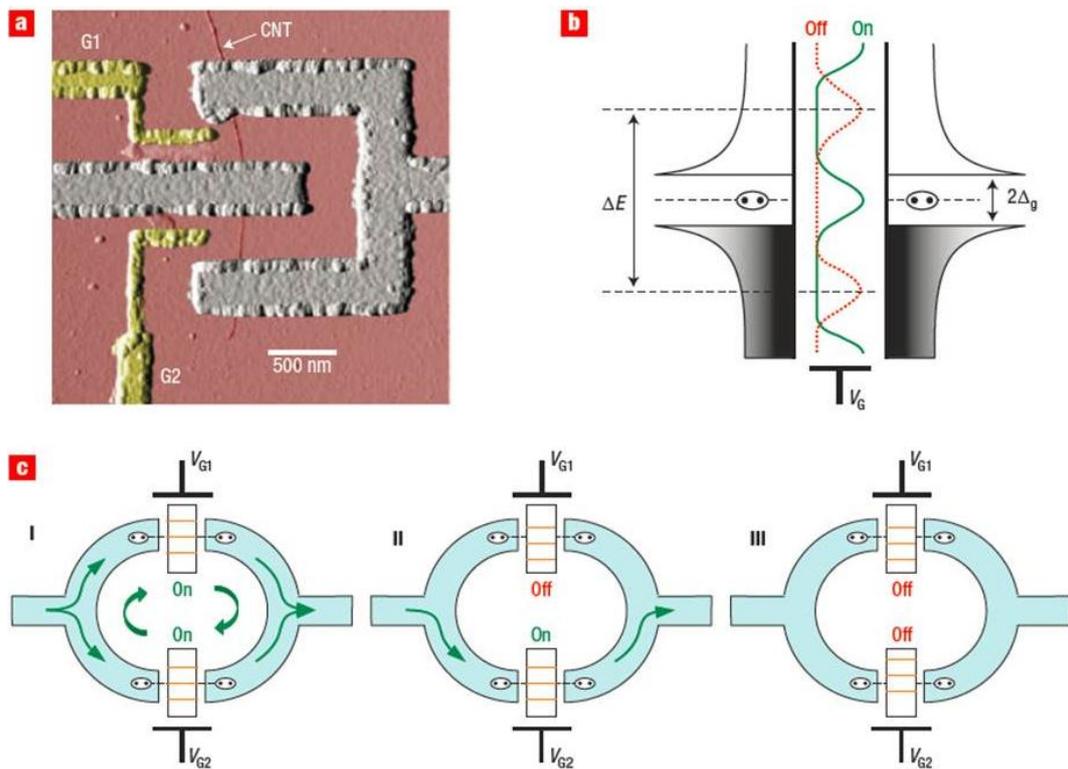


Fig 1.3.9 : a) Image AFM du dispositif nano-SQUID. La boucle d'argent apparaît en gris et est interrompue par les deux jonctions à nanotube de carbone (en rouge), chacune contrôlée par sa propre grille (en jaune). b) Diagramme des niveaux énergétiques des deux électrodes supraconductrices. Lorsque les potentiels de grille ajustent les niveaux électroniques des deux nanotubes à l'énergie de Fermi des électrodes, un courant supraconducteur peut traverser la jonction. c) Trois états possibles de la boucle : les deux jonctions sont passantes (I), l'une est passante, l'autre est bloquée (II), les deux sont bloquées (III)^[18].

Le fonctionnement de ce dispositif repose sur les mêmes principes d'électronique moléculaire que ceux que nous avons présentés auparavant, c'est-à-dire la possibilité de moduler le courant traversant ces transistors supraconducteurs en jouant sur les potentiels de grille appliqués à chacune des jonctions (Fig. 1.3.9b et c). Wernsdorfer et collaborateurs ont caractérisé extensivement les propriétés de transport de ce circuit et ont observé une corrélation entre le courant supraconducteur maximal et l'apparition d'effet Kondo dans les jonctions. La différence de phase entre les courants parcourant les deux jonctions Josephson est fonction du flux magnétique entrant dans la boucle, et permet ainsi de remonter à l'aimantation d'une molécule déposée à la surface de l'une des jonctions. L'avantage de ce dispositif réside dans la possibilité de laisser évoluer la molécule indépendamment de la boucle de mesure lorsque l'on fait varier le champ magnétique ou la température d'étude. Il

suffit pour cela de changer le ou les potentiels de grille afin faire passer le dispositif dans son état « off » le temps nécessaire au réarrangement des moments magnétiques de la molécule, puis de refaire passer la boucle dans son état « on » pour mesurer le flux. Ceci permet d'avoir accès aux propriétés dynamiques intrinsèques de la molécule et non à celles du système « molécule + boucle de mesure ». Les auteurs prévoient que ce dispositif soit suffisamment sensible pour pouvoir étudier une molécule de Mn12 individuelle. On peut remarquer qu'il est probable que les caractéristiques de transport de chacune des jonctions Josephson soient modifiées par rapport à la situation décrite par Wernsdorfer et al. lorsqu'une molécule magnétique est greffée à leur surface. Notamment, on peut envisager l'apparition d'un effet Kondo lié à la molécule en plus de celui lié au nanotube. Il est possible qu'il faille réétudier ces caractéristiques pour chaque nouvelle molécule afin de trouver les meilleures conditions de fonctionnement de la boucle. Ce dernier dispositif extrêmement novateur permet donc de coupler un courant à l'état magnétique de molécules et d'en tirer nombre d'informations.

1.3.3.4 Effets des fonctionnalisations

Depuis quelques années, le groupe de Wernsdorfer, déjà mentionné ci-dessus pour la mise en place du nano-SQUID, s'efforce de créer des dispositifs de spintronique à base de nanotubes de carbone en fonctionnalisant ceux-ci par des molécules de type SMM.

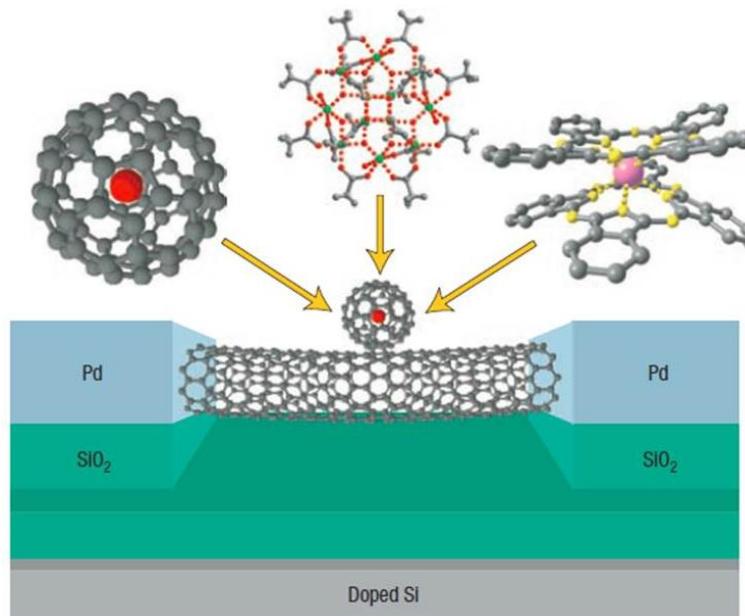


Figure 1.3.10 : Schéma d'un CNFET susceptible d'être fonctionnalisé par différentes molécules aimants^[7].

Ainsi, on recense dans la littérature un petit nombre d'articles novateurs où l'influence d'une fonctionnalisation non covalente de SWNT par des molécules aimant sur la conductance dans des dispositifs de type CNFET est sondée^[7, 19-23]. Dans la majeure partie d'entre eux, les molécules utilisées sont des petits clusters magnétiques reliés à des molécules de pyrène, ce dernier étant connu pour fonctionnaliser de façon efficace les parois des SWNT. Les auteurs observent alors, sur les courbes d'aimantation associées aux dispositifs de type CNFET fonctionnalisés, des cycles d'hystérésis présentant des paliers caractéristiques des SMM (Fig 1.3.11). Il est important de noter que ceux-ci montrent que lorsque les molécules fonctionnalisent les nanotubes de carbone, leur barrière énergétique d'anisotropie et leur relaxation magnétique augmentent par rapport au cas où elle est isolée.

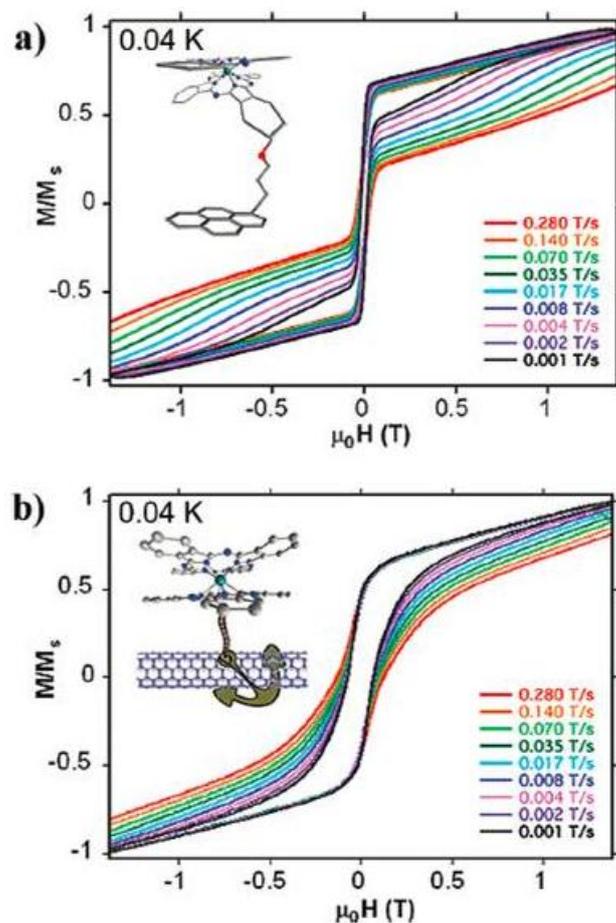


Figure 1.3.11 : Courbes d'aimantation d'une molécule aimant (en haut) et de cette même molécule greffée sur un nanotube de carbone^[22].

Selon cette stratégie, le groupe de Wernsdorfer a tout récemment montré^[22, 23] qu'il était possible, en fonctionnalisant les nanotubes par un complexe de terre rare, d'obtenir un nouveau type de vanne de spin. Le complexe en question possède les propriétés

caractéristiques d'une molécule aimant et, lorsqu'il est greffé sur un nanotube de carbone intégré à un CNFET, peut conduire à une modulation du transport du dispositif grâce à l'application d'un champ magnétique. Les auteurs ont ainsi enregistré la magnétorésistance la plus grande jamais enregistrée pour un dispositif de spintronique moléculaire, allant jusqu'à 300% pour des températures avoisinant 1 Kelvin.

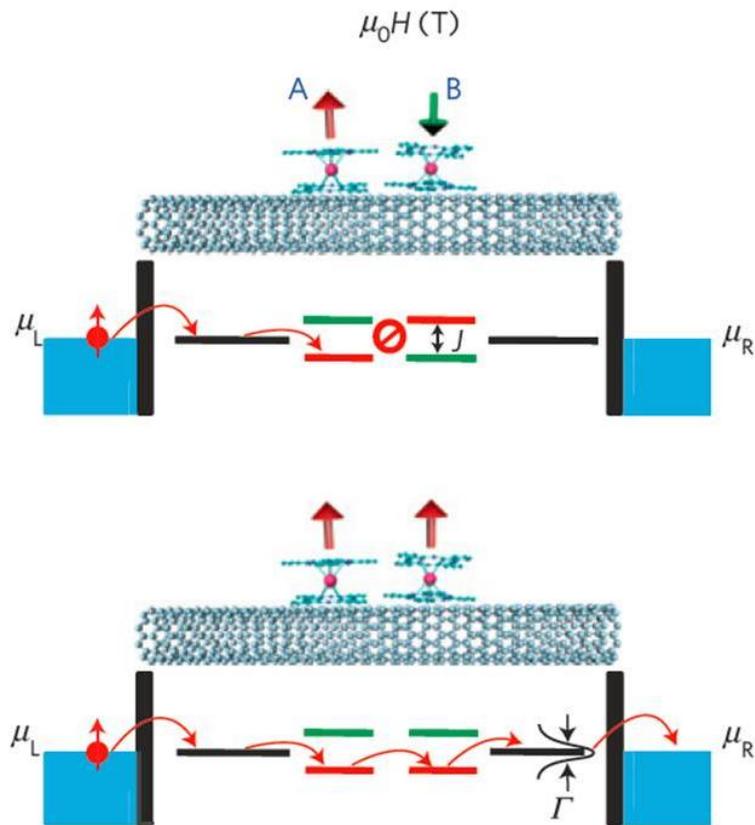


Figure 1.3.12 : Principe de la vanne de spin moléculaire. Lorsque les spins de deux complexes de terres rares successifs sont opposés, le courant est bloqué, alors que lorsqu'ils sont parallèles, on observe une conductance élevée^[23].

Ceci atteste du succès des opérations vouées à relier le spin et l'électronique moléculaire et ouvre la porte à d'autres expériences où cette fois un couplage (interaction d'échange ou dipolaire) encore plus fort entre l'aimantation de la molécule et la conduction au sein du nanotube pourrait être observé, conduisant par exemple à une conductance différentielle négative ou un retournement de spin.

- [1] S. Das Sarma, *Am Sci* **2001**, 89, 516.
- [2] J. F. Gregg, *Nat Mater* **2007**, 6, 798.
- [3] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat Mater* **2005**, 4, 335.
- [4] I. Zutic, J. Fabian, *Nature* **2007**, 447, 269.
- [5] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Edit* **2007**, 46, 668.
- [6] S. Sanvito, A. R. Rocha, *J Comput Theor Nanos* **2006**, 3, 624.
- [7] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat Mater* **2008**, 7, 179.
- [8] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, L. P. Kouwenhoven, H. S. J. van der Zant, A. A. Houck, J. Labaziewicz, I. L. Chuang, *Phys Rev Lett* **2006**, 96.
- [9] M. H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park, D. C. Ralph, *Nano Lett* **2006**, 6, 2014.
- [10] W. J. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **2002**, 417, 725.
- [11] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **2002**, 417, 722.
- [12] L. Kouwenhoven, L. Glazman, *Phys World* **2001**, 14, 33.
- [13] M. Misiorny, J. Barnas, *Phys Rev B* **2007**, 76.
- [14] M. Misiorny, J. Barnas, *Phys Rev B* **2007**, 75.
- [15] P. Jarillo-Herrero, J. Kong, H. S. J. van der Zant, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven, S. De Franceschi, *Nature* **2005**, 434, 484.
- [16] J. Nygard, D. H. Cobden, P. E. Lindelof, *Nature* **2000**, 408, 342.
- [17] L. E. Hueso, J. M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J. P. Valdes-Herrera, B. D. Simons, P. B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, N. D. Mathur, *Nature* **2007**, 445, 410.
- [18] J. P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarcuhu, M. Monthieux, *Nat Nanotechnol* **2006**, 1, 53.
- [19] L. Bogani, C. Danieli, E. Biavardi, N. Bendiab, A. L. Barra, E. Dalcanale, W. Wernsdorfer, A. Cornia, *Angew Chem Int Edit* **2009**, 48, 746.
- [20] L. Bogani, R. Maurand, L. Marty, C. Sangregorio, C. Altavilla, W. Wernsdorfer, *J Mater Chem* **2010**, 20, 2099.
- [21] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Inorg Chim Acta* **2008**, 361, 3807.
- [22] S. Kyatskaya, J. R. Galan-Mascaros, L. Bogani, F. Hennrich, M. Kappes, W. Wernsdorfer, M. Ruben, *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 15143.

- [23] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J. P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Nat Mater* **2011**, *10*, 502.

1.4 OBJECTIFS DES TRAVAUX

Les nanotubes de carbone constituent un composant majeur de l'électronique moléculaire. Les difficultés liées au couplage aux électrodes, qu'elles soient diamagnétiques ou ferromagnétiques semblent aujourd'hui surmontées et des régimes de couplage fort, modéré ou faible peuvent être obtenus à partir d'un même dispositif. De grandes cohérences de spin ont été observées dans des dispositifs les intégrant, les désignant de ce fait comme un matériau de choix pour la spintronique moléculaire. Enfin, les nanotubes de carbone monofeuillet sont caractérisés par la présence de canaux de conduction en contact direct avec l'extérieur, ce qui rend leurs propriétés électroniques extrêmement sensibles à l'environnement.

Le but de ce travail de thèse est de réaliser par greffage chimique des adduits « nanotubes de carbone monofeuillet – molécules magnétiques » et, si une bonne communication électronique entre le greffon et le nanotube est assurée, de créer des dispositifs à objets hybrides aux propriétés originales, et notamment à terme des couplages spin-électrons.

Comme il a été montré dans ce premier chapitre, les CNFET peuvent être utilisés pour déterminer si une molécule, magnétique ou non, interagit avec le dispositif, et par là même de permettre de sonder l'existence d'une interaction entre la molécule et le nanotube. De plus, si la molécule est détectable à température ambiante, il est très probable qu'elle le soit à des basses températures, domaine où les effets de spin peuvent être mesurés. Dans ce sens, étudier la fonctionnalisation des CNFET par des molécules à température ambiante permet d'ouvrir la voie à des stratégies efficaces pour la création de dispositifs hybrides : l'importance de l'effet observé permet d'estimer la force du couplage entre la molécule d'intérêt et le SWNT, de se renseigner sur la nature de l'interaction ou d'observer des nouvelles propriétés.

Ainsi, connaître parfaitement le type de molécules interagissant de façon efficace avec les CNFET et les effets produits devrait permettre de créer des molécules magnétiques adaptées. De plus, avant de se lancer dans une étude de ces molécules aimants adaptables aux nanotubes qui sont difficiles à obtenir, il peut s'avérer intéressant d'étudier des molécules de type paramagnétique et de voir si un simple atome métallique a une importance dans la réalisation de l'assemblage, ou s'il participe à la modification du transport au sein du SWNT. Une optimisation ultérieure des propriétés et des atomes à utiliser lors de la synthèse des SMM pourrait alors en découler. Une classe de composés s'avérant particulièrement

intéressante est celle des complexes inorganiques à base de métaux de transition ou de lanthanides, puisque la versatilité des propriétés de ceux-ci peut être couplée avec celle des ligands organiques.

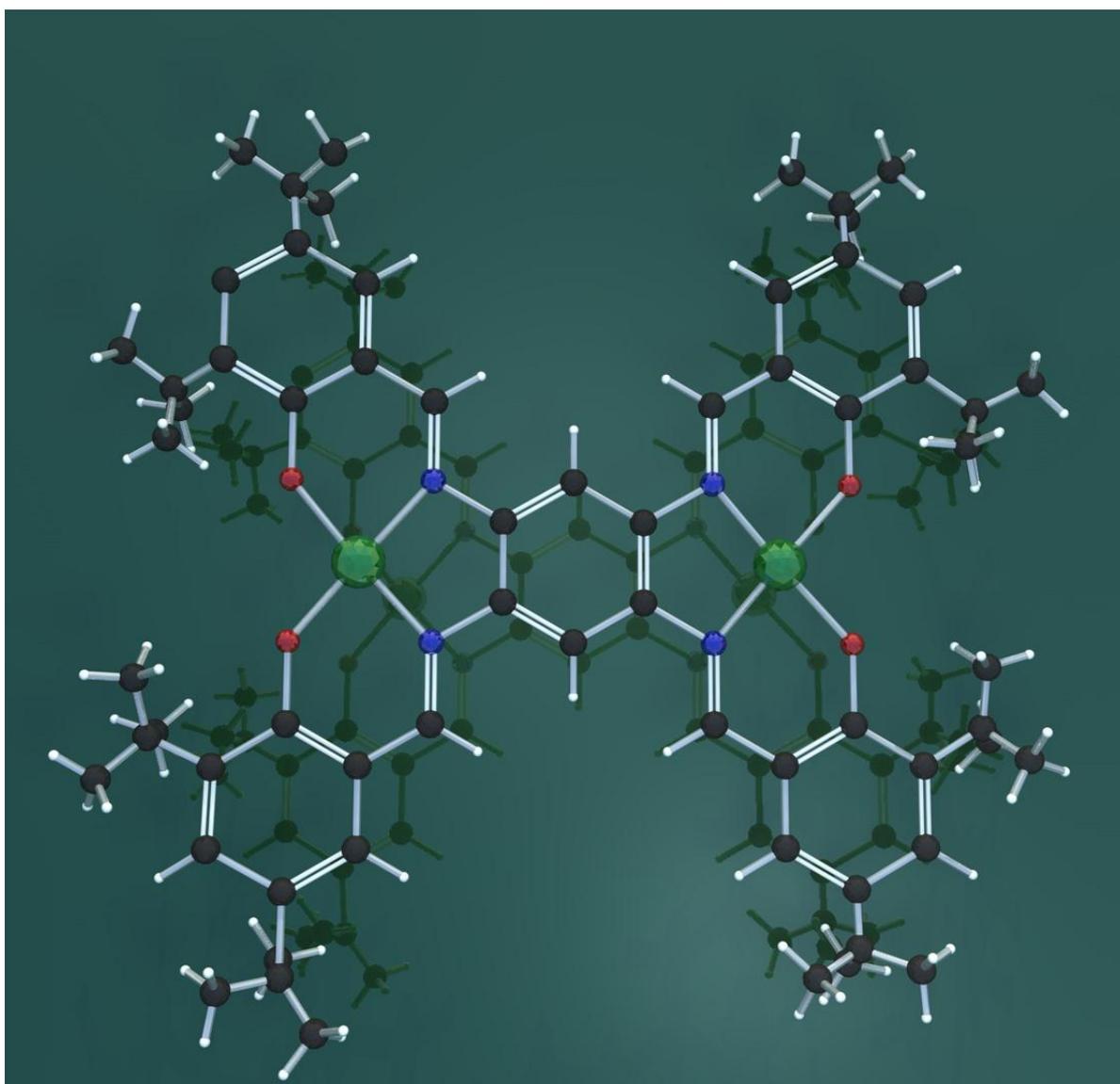
Une autre classe de composés intéressants est celle comprenant toutes les molécules qui sont sujettes à des modifications électroniques suite à des stimuli externes, comme des radiations lumineuses. Il peut en effet être intéressant de sonder si des effets de couplage optiques voir optomagnétiques ont un effet sur la conductance des systèmes. Ceci pourrait permettre, à beaucoup plus long terme, d'optimiser la synthèse de composés de type SMM photomagnétiques conduisant à des effets de « photospintronique ».

Enfin pour aller un peu plus loin encore, on pourrait envisager que l'injection d'un courant polarisé en spin dans un nanotube régulièrement fonctionnalisé par des centres magnétiques induise un couplage ferromagnétique entre tous les greffons. L'état de charge d'un QD constitué par l'un de ces nanotubes pourrait influencer l'état magnétique des objets greffés à sa surface. De même, si le greffage préserve les propriétés magnétiques du greffon, l'intégration d'un nanotube fonctionnalisé dans le nanoSQUID proposé par Wernsdorfer et collaborateurs pourrait permettre l'étude des propriétés de cet objet à l'état isolé.

En gardant ces dernières idées comme ligne de conduite pour des recherches dépassant en temps et en travail le cadre de cette thèse, nous nous attacherons en priorité et en premier lieu à synthétiser des molécules d'intérêt quant à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone ainsi qu'à caractériser extensivement chacun des adduits synthétisés, et notamment leurs propriétés optiques et magnétiques. De plus, nous testerons ces hybrides dans des dispositifs de type CNFET conçus selon une méthode innovante et les résultats en découlant seront interprétés et probablement utilisés pour créer de nouvelles molécules d'intérêt dans un futur proche. Les molécules synthétisées et leurs caractéristiques et propriétés sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre deuxième :

SYNTHESE ET PROPRIETES DE COMPLEXES POUR L'ASSEMBLAGE SUR NANOTUBES DE CARBONE



L'assemblage de molécules sur les nanotubes de carbone est un sujet en pleine expansion (cf. 1.1.6). Cependant, la conception et la synthèse de molécules capables d'interagir de manière non-covalente avec les SWNT et qui possèdent des propriétés optiques et/ou magnétiques modulables par un courant restent toujours un défi. En nous appuyant sur la littérature ainsi que sur la chimie de coordination développée au fil des ans au Laboratoire de Chimie Inorganique, de nombreux complexes ont été envisagés car ils possèdent les caractéristiques définies plus haut. Certains de ces complexes ont été légèrement modifiés de manière à augmenter leur propension à s'assembler sur les nanotubes de carbone via des interactions de π -stacking. La synthèse et les propriétés des complexes sélectionnés, ainsi que la stratégie de leur assemblage sur les nanotubes sont présentées dans ce chapitre.

2.1 STRATEGIE GLOBALE D'ASSEMBLAGE ET TYPE DE COMPLEXES CHOISIS

2.1.1 Stratégie globale d'assemblage

Comme nous l'avons vu à la section 1.1.6, afin de ne pas créer de nouveaux centres de diffusion des électrons au sein des SWNT pour ne pas perturber de manière trop importante leurs propriétés de transport initiales, il apparaît essentiel de réaliser des assemblages par interactions non-covalentes. Deux stratégies se présentent : utiliser des molécules inorganiques à forte interaction hydrophobe avec les tubes, ou utiliser des molécules planes ou faiblement courbées possédant une forte délocalisation électronique (généralement possédant des cycles aromatiques robustes), susceptibles de réaliser du π -stacking sur les nanotubes. Dans le cadre de ce travail, la seconde approche sera généralement privilégiée. En effet, l'approche hydrophobe consiste à utiliser des molécules inorganiques possédant des longues chaînes alkyles s'enroulant autour du nanotube. Cette deuxième possibilité qui sera étudiée dans un cas précis peut présenter un inconvénient en vue d'un assemblage sur les SWNT d'un CNFET. En effet, les CNFET que nous avons réalisés sont de type back-gated (voir 1.2.2.2) : le SWNT repose sur le diélectrique, empêchant ainsi les chaînes alkyles de bien s'enrouler autour du canal de conduction.

A l'inverse, dans le cadre de l'approche de type π -stacking, les molécules peuvent théoriquement s'assembler sans problème sur la paroi externe du nanotube. Un avantage supplémentaire de cette approche est la possibilité d'insérer directement un centre métallique ou un lanthanide au sein de la partie aromatique de la molécule à assembler. La partie inorganique peut ainsi être en contact quasi-direct avec le SWNT et interagir de manière plus importante avec le flux électronique circulant en son sein.

Nous avons donc basé la majeure partie de nos travaux sur l'élaboration de molécules constituées d'un fragment inorganique (métal de transition, lanthanide), connu pour conférer aux molécules synthétisées des propriétés physiques remarquables (notamment magnétiques et optiques), et d'un fragment organique (Ligand) présentant un ou plusieurs cycles aromatiques susceptibles de conférer à l'ensemble la possibilité de s'assembler sur les nanotubes de carbone. L'objectif ultime est de pouvoir moduler les propriétés physiques des molécules par le courant circulant au sein des nanotubes de carbone.

Des métaux de transition tels que le fer, le nickel, le cuivre, le zinc, le cobalt et le ruthénium, ainsi que des lanthanides tels que le gadolinium, le terbium, le dysprosium et l'holmium ont été employés lors de l'élaboration des complexes inorganiques.

Les métaux de transition sont susceptibles de conférer des propriétés magnétiques aux complexes. Le ruthénium quant à lui, associé à des ligands bipyridine, est connu pour ses propriétés optiques : une séparation de charge avec un temps de vie de l'ordre de la microseconde est créé au sein d'un état excité de ce complexe suite à son irradiation lumineuse à une longueur d'onde située dans le domaine du visible. Enfin, les lanthanides et le Co(II) peuvent permettre d'obtenir des molécules aux propriétés magnétiques particulières : les molécule-aimants (SMM). Concernant les lanthanides, la littérature regorge d'exemples de composés de type SMM en raison de la forte anisotropie que confèrent ces éléments aux complexes synthétisés. Dans le cas du Co(II), c'est un composé de type polyoxométallate qui a été obtenu.

2.1.2 Présentation des différents types de complexes inorganiques envisagés

2.1.2.1 La famille des ligands Salen

Les ligands du type N,N-bis(salicylidène)-éthylènediamine (qui sont des bases de Schiff) et leurs complexes sont connus depuis très longtemps. Une renaissance de cette chimie a eu lieu depuis une vingtaine d'années grâce aux propriétés catalytiques inhérentes à ce type de complexes qui ont été découvertes^[1-3]. Par analogie avec les porphyrines, le fragment salen peut s'avérer extrêmement intéressant pour l'élaboration de nouveau matériaux. Cependant, contrairement à ces dernières, les molécules de salen peuvent être obtenues de façon relativement simple et à bas coût par la condensation d'un aldéhyde et d'une diamine. De plus, il est possible de les fonctionnaliser simplement, ce qui permet de moduler aisément leurs propriétés électroniques.

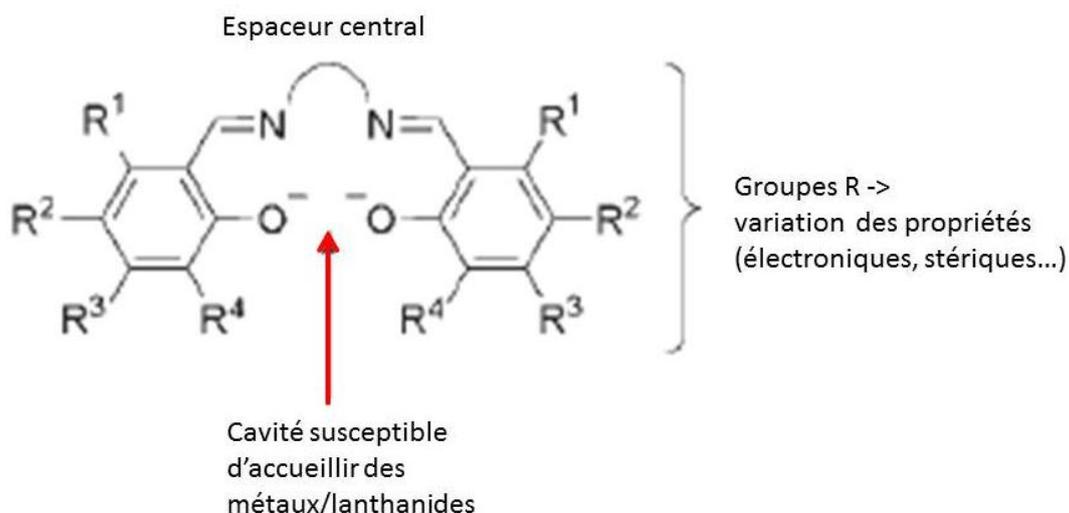


Figure 2.1.1 : Schéma général d'un salen

De nombreux types de salens plans ont été synthétisés, leurs propriétés étant aisément modulables via la modification des groupes R^1 - R^4 . Un ligand de choix pour réaliser des complexes pouvant s'assembler sur des SWNT est le salophen (N,N-bis(salicylidène)-1,2-phenylenediamine), où l'espaceur central est un cycle de type benzénique, favorisant ainsi le π -stacking avec les parois des nanotubes (Fig 2.1.2).

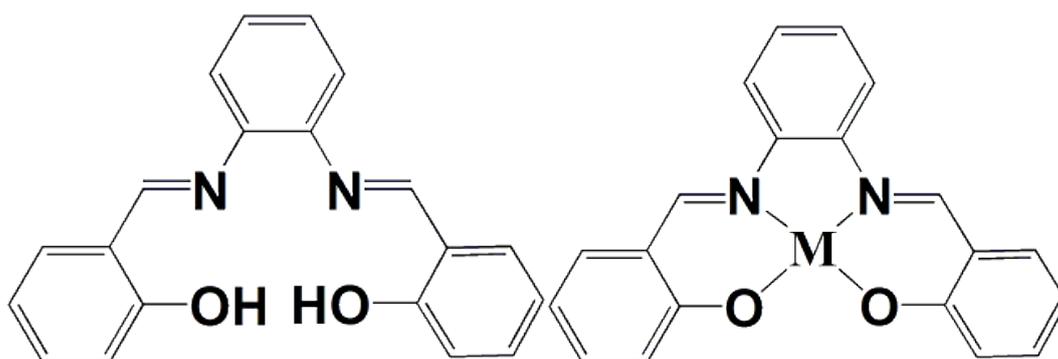


Figure 2.1.2 : Schémas du salophen et du complexe $[M(\text{salophen})]^{n+}$.

Ce ligand plan possède une forte délocalisation électronique et peut être employé afin de synthétiser des complexes mononucléaires du type $[M(\text{salophen})]^{n+}$ ou polynucléaires du type $[M_x(\text{salophen})_y]^{m+}$. En 2002, dans le but d'élaborer des supramolécules, Branda et ses collaborateurs ont reporté la synthèse des complexes de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salophen})]^{4+}$. Plus récemment, Kleij et al. ont synthétisé du $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{salophen})]$ afin de réaliser des assemblage entre des salophens et des pyridines^[5, 6].

Un autre ligand de choix pour l'assemblage sur les nanotubes est celui que l'on appellera tert-butylbisalophen (benzène-1,2,3,4-tetrakis-(3,5-di-tert-butylsalicylidèneimine), composé de cinq cycles aromatiques et de deux cavités susceptibles d'accueillir des métaux de transition (Fig. 2.1.3). Ce ligand a été synthétisé au laboratoire^[7] et par deux groupes indépendant^[4-6], conduisant par la suite à trois complexes : le $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{bisalophen})]$, le $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bisalophen})]$ et le $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bisalophen})]$.

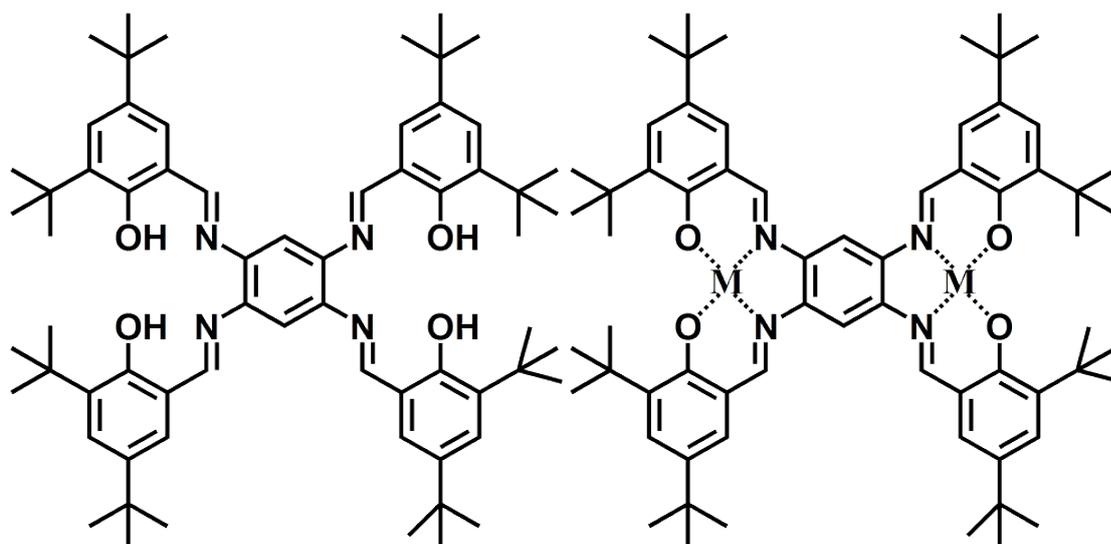


Figure 2.1.3 : Schémas du bisalophen et du complexe $[M_2(\text{bisalophen})]$

En se basant sur ces travaux, nous avons synthétisé des complexes similaires aux propriétés particulières. Les propriétés optiques de ces complexes ont été étudiées par les groupes mentionnés précédemment et présentent peu d'intérêt dans le cadre des travaux que nous souhaitons effectuer. Nous nous sommes donc concentrés sur deux complexes : un avec le Cu (II) paramagnétique ($S = 1/2$) et l'autre avec le Ni (II) diamagnétique. Un des objectifs est d'étudier la différence de comportement entre les deux complexes une fois couplés aux nanotubes au sein de dispositifs de type CNFET.

Il est intéressant de noter que des complexes trinocléaires du même type ont été synthétisés. Ainsi, Glaser et ses collaborateurs [8-10] ont développé la synthèse du ligand appelé talen, constitué de trois groupements salen, et y ont incorporé des métaux tels que le Mn^{II} , le Ni^{II} et le Cu^{II} . La nature du couplage observée est ferromagnétique pour le Cu^{II} et antiferromagnétique pour les deux autres ce qui pourrait s'avérer important lors du couplage avec des nanotubes, d'autant plus que les études structurales des complexes révèlent la présence d'une faible courbure, particulièrement adaptée à la forme tubulaire des SWNT. Cependant, en raison de considérations géométriques simples, il apparaît que le complexe est trop large et trop peu souple pour fonctionnaliser idéalement les nanotubes de carbone.

Toujours dans cette perspective de créer des complexes avec des propriétés magnétiques intéressantes, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes à base de lanthanides en utilisant le ligand salophen mentionné plus haut. Ce type de complexe à base de terre rare et de ligand susceptible de réaliser du π -stacking sur les SWNT peut présenter des propriétés de blocage de l'aimantation et être utilisé pour réaliser une vanne de spin [20]. Plusieurs complexes comprenant au moins un ion de terre rare et le ligand salophen ont déjà été rapportés dans la littérature ; ces complexes contiennent généralement trois ou quatre centres métalliques (Fig. 2.1.4) [11-23]. Notre objectif est plutôt ici de synthétiser des complexes avec un seul centre de terre rare qui seraient stables en solution et pourraient donc être utilisés pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone. Comme nous allons le présenter au cours de ce chapitre et des suivants, cet objectif a été partiellement atteint.

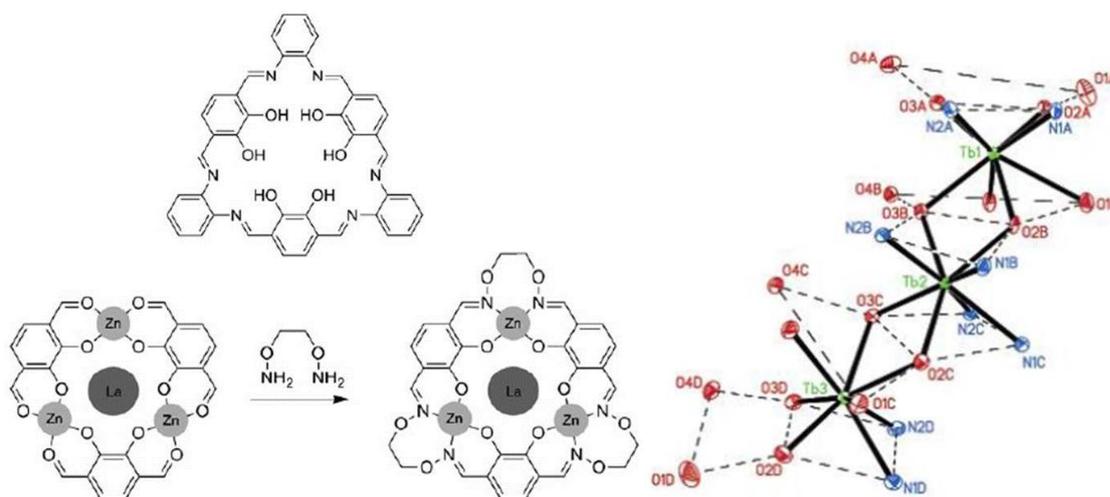


Figure 2.1.4 : Schéma du trisalophen et de ses complexes de Ln/Zn₃ et du tetra-decker Tb^{III}₄(salen)₆^[11,23].

2.1.2.2 Les dérivés du pyrène

Comme il a été rapporté en 1.1.6.2.2 et en 1.2.3.4, il existe entre le fragment pyrène (Fig. 2.1.5) et les nanotubes de carbone une forte interaction de π -stacking. Celui-ci peut être aisément dérivé afin de permettre à des complexes déjà recensés et connus pour leurs propriétés magnétiques ou optiques intéressantes de s'assembler sur les nanotubes de carbone. Nous avons donc choisi d'utiliser ce groupement pour « attacher » le complexe de ruthénium déjà mentionné plus haut pour ses propriétés optiques particulières, et ce afin d'observer son potentiel couplage optoélectronique avec les nanotubes de carbone utilisés dans les dispositifs de type CNFET.

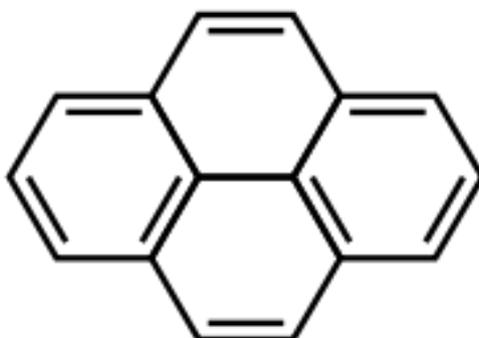


Figure 2.1.5 : Vue schématique de la molécule de pyrène

2.1.2.3 Polyoxométallates

Les polyoxométallates, dont l'unité de base est l'ion oxométallate $[MO_x]^{n-}$, M étant un centre métallique, constituent une famille de composés chimiques aux domaines d'applications très diversifiés. Bien que connus depuis longtemps^[24], leurs mécanismes de formation n'en demeurent pas moins en partie mystérieux. Ils sont généralement décrits comme l'assemblage spontané d'oxoanions, mais de nombreux facteurs tels que le pH, la nature des contre-cations, ou encore la formation de pré-POM en solution influencent la nature des complexes finaux^[25].

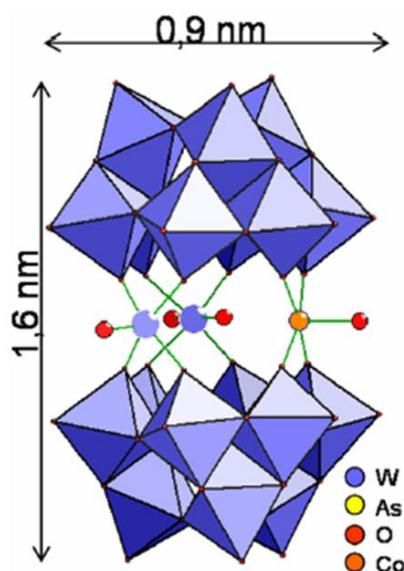


Figure 2.3.6 : Schéma du composé $Rb_8[(AsW_9O_{18})_2(WO)_2Co(H_2O)]$ (CoPOM). Il s'agit d'un acide faible synthétisé à $pH = 2$ et très stable sur la plage de $pH 2-4$ ^[25].

Parmi les domaines d'applications des POM, le plus important est la catalyse, et la clé du succès qu'y rencontrent ces espèces est l'accès à des états d'oxydation très élevés pour les métaux incorporés dans les structures^[26].

Depuis quelques décennies, plusieurs familles de POM paramagnétiques ont été synthétisées, notamment celles des polyoxotungstates substitués^[27-33], ouvrant ainsi la porte à la possibilité de créer des complexes polynucléaires inorganiques qui peuvent être particulièrement robustes et posséder des propriétés magnétiques intéressantes comme le blocage de l'aimantation. Il a récemment été montré au laboratoire que le complexe de $Na_6((CH_3)_4[Fe_4(H_2O)_2(FeW_9O_{34})_2].45H_2O$ ou (Fe₆-POM) interagit notablement avec les SWNT, permettant ainsi de les disperser en solution. De plus, il a été prouvé que l'intégrité chimique et les propriétés de molécule-aimant de ce complexe persistent quand il est en

interaction avec les nanotubes. Suite à ces résultats encourageants, nous avons décidé d'explorer la modification des propriétés de transport des nanotubes en interaction avec ce type de complexes magnétiques.

2.2 SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES ENVISAGÉS.

Nous allons maintenant décrire la synthèse et les propriétés des trois groupes de complexes que nous avons utilisés pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone au sein des transistors à effet de champ : les complexes à base de salophen, les polyoxométallates et celui possédant un groupe pyrène.

2.2.1 Complexes salophen ou dérivés de salophen / métaux de transition

2.2.1.1 Préambule

De nombreux complexes basés sur l'association salophen ou dérivés de salophen / métaux de transition ont été synthétisés au cours de cette thèse. Quelques-uns de ces complexes se sont avérés peu intéressants car il n'était pas possible de les assembler sur les nanotubes de carbone, ou bien car ils ne possédaient pas de propriétés physiques intéressantes, ou encore car ils ont été synthétisés en trop faible quantité en raison de la forte insolubilité des ligands aromatiques. Néanmoins ces complexes ont en général servi comme points de départ pour la conception d'autres complexes utilisés dans ce travail. On peut citer parmi ces composés ceux du type $[M(\text{salophen})]$ où M est un des nombreux métaux de transition que nous avons employé, ceux pour lesquels le salophen a été modifié par des tertiobutyles, par du naphthalène, de l'anthraphène ou même du pyrène (Fig 2.2.1).

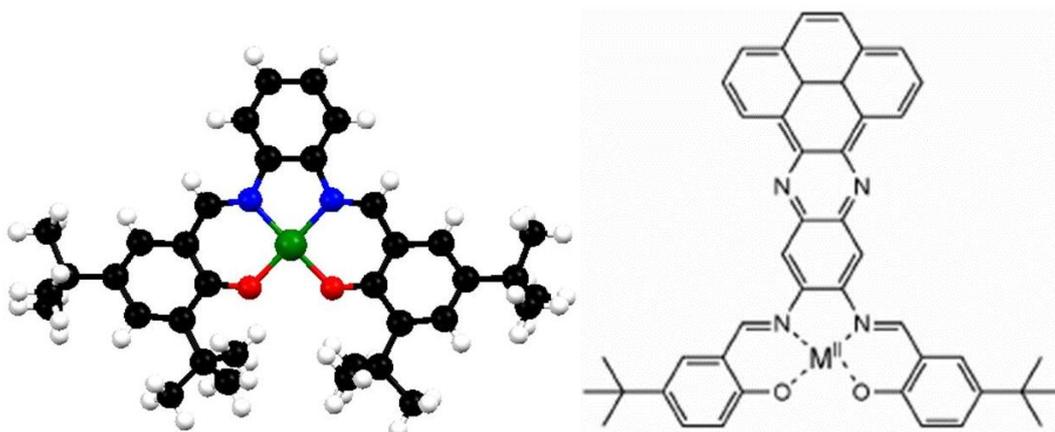


Figure 2.2.1 : Structure et schéma de deux complexes du type dérivé du salophen / métal de transition synthétisés dont l'étude a été abandonnée.

Afin d'éviter de lister de l'ensemble des complexes synthétisés, ce qui alourdirait considérablement la discussion, nous avons fait le choix ici de ne présenter que les complexes synthétisés pour lesquels l'opération d'assemblage sur les nanotubes de carbone a été réussie ou partiellement réussie.

2.2.1.2 Complexes de bisalophen

Comme le ligand salophen, le bisalophen (Fig. 2.2.2) présente une grande délocalisation électronique due aux 5 cycles aromatiques connectés par des liaisons imines, et deux cavités de type N_2O_2 idéales pour complexer des métaux ou des lanthanides. Ce ligand, en raison d'une délocalisation électronique supérieure à celle du salophen, présente une aptitude plus forte à la formation de liaisons non-covalentes de π -stacking avec les nanotubes de carbone. Les résultats obtenus avec ce type de complexe étant concluants, leur synthèse et leurs propriétés vont être présentées et analysées dans cette partie, notamment pour les complexes de Cu (II) et de Ni (II).

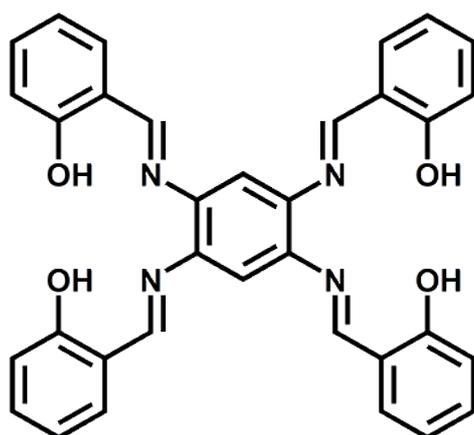


Figure 2.2.2 : Schéma du ligand bisalophen.

2.2.1.2.1 Synthèse

Comme le salophen, le bisalophen se présente comme un ligand à géométrie plane avec de nombreux cycles aromatiques, ce qui favorise l'agrégation des molécules entre elles en solution, rendant ainsi le composé peu soluble dans la plupart des solvants usuels. C'est pourquoi deux schémas de synthèse à partir du salicylaldéhyde et du 3,5-di-tert-butylsalicylaldéhyde ont été envisagés (Fig. 2.2.3)^[7]. Les groupes tertibutyles du second sont introduits pour augmenter la solubilité des ligands et complexes associés.

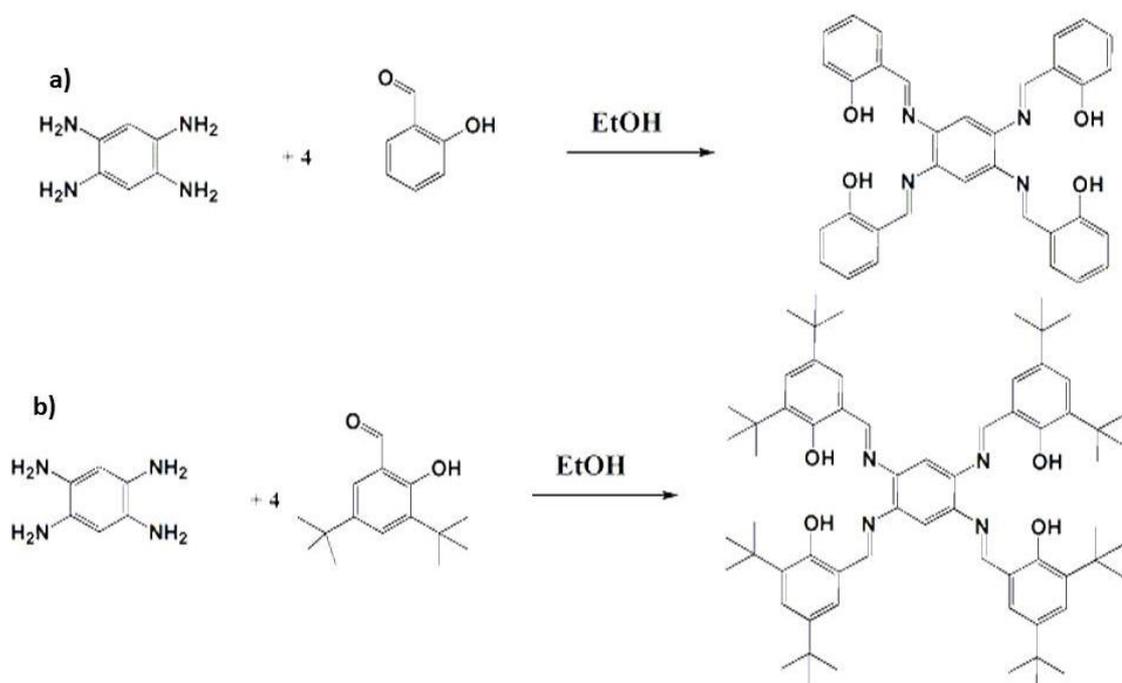


Figure 2.2.3 : Schémas de synthèse du ligand a) bisalophen, b) tert-butylbisalophen (BIS)

Protocoles :

a) **Bisalophen** : Quel que soit le protocole utilisé, le bisalophen n'a pu être isolé. Ceci probablement en raison de sa grande insolubilité due à sa planéité et à sa grande délocalisation électronique. Seules des mono, bi ou tri-imines ont été obtenues.

b) **tert-butylbisalophen (BIS)** : Dans un ballon de 100mL, introduire 0,2 g de 1,2,4,5-benzenetetramine tétrahydrochlorure (0,70 mmol), 0,66 g de 3,5-di-tert-butylsalicylaldéhyde (2,8 mmol) et 20 mL d'éthanol absolu. Adapter un réfrigérant et chauffer le milieu réactionnel sous agitation à 100°C (reflux) pendant 3h. Observer la formation d'un précipité jaune. Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL d'éthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Le ligand BIS est obtenu sous la forme d'un solide jaune-orangé ($\eta = 75\%$).

RMN ^1H 300MHz (CDCl_3) δ (ppm) 1.327 (s, 36H, CH_3), 1.427 (s, 36H, CH_3), 2.173 (s, acétone), 5.302 (s, CH_2Cl_2), 7.26 (m, $\text{CDCl}_3 + \text{H}$ aromatiques), 9.849 (s, 4H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.619 (s, 4H, OH).

IR (séparatrice KBr) (cm^{-1}) 3239.16(ν_{OH}), 2954.78 (ν_{CH_3}), 2906.39(ν_{CH}), 2867.33(ν_{CHar}), 1653.08 et 1610.67($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1582.94, 1490.12, 1463.44 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$).

Une fois le ligand BIS obtenu, les complexes de Nickel, Cuivre et zinc ont été synthétisés via l'utilisation de sels d'acétate à l'aide des schémas et protocole suivants :

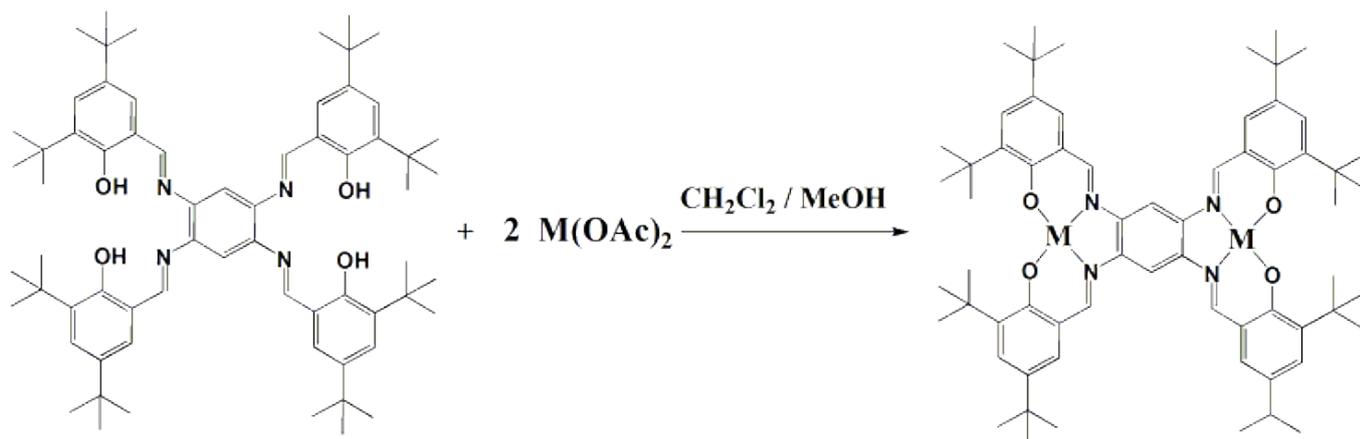


Figure 2.2.4 : Schéma de synthèse des complexes du type $[\text{M}_2(\text{BIS})]$.

Protocole :

M₂BIS : Dans un bicol de 100 mL muni d'une ampoule de coulée, introduire 0,2 g de BIS (0,2 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane et agiter vigoureusement. Dans un bécher de 100 mL, introduire 73 mg (0,4 mmol) d'acétate de Cuivre (II), ou 99 mg (0,4 mmol) d'acétate de Nickel (II) ou encore 88 mg d'acétate de Zinc (selon le complexe désiré) dans 25 mL de méthanol et agiter vigoureusement jusqu'à dissolution du composé. Adapter un réfrigérant au ballon de 100 mL et verser le contenu du bécher dans l'ampoule de coulée. Verser le contenu de l'ampoule de coulée dans le ballon sous agitation et porter le mélange à reflux (80°C) pendant 20 mn. Observer la coloration du milieu (rouge pour le cuivre, violet foncé pour le nickel, orange vif pour le zinc). Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL de méthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Rendement moyen observé pour cette étape : 95% pour le cuivre, 85% pour le nickel et 89% pour le zinc.

Complexe $C_{66}H_{86}N_4O_4Cu_2$: $\sigma_{(C=N)} = 1588.16 \text{ cm}^{-1}$; Analyse élémentaire ($M = 1126.5 \text{ g.mol}^{-1}$) : C 70.31 (70.37), H 7.38 (7.69), N 4.84 (4.96), Cu 10.82 (11.28).

Complexe $C_{66}H_{86}N_4O_4Ni_2$: $\sigma_{(C=N)} = 1589.16 \text{ cm}^{-1}$; Analyse élémentaire ($M = 1116.8 \text{ g.mol}^{-1}$) : C 70.27 (70.98), H 7.67 (7.76), N 4.93 (5.02), Cu 10.29 (10.51) ; RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm) : 1.33 (s, 36H, t-Bu), 1.45(s, 36H, t-Bu), 7.20 (d, 4H, 2.5 Hz), 7.42 (d, 4H, 2.5 Hz), 7.91 (s, 2H), 8.24 (s, 4H).

Les signaux correspondant aux protons de type phénol disparaissent sur le spectre RMN du Ni, de même que la bande de vibration d'élongation de O-H en infrarouge. L'obtention de cristaux sous forme de fines aiguilles n'a été possible que pour le complexe $[Ni_2(BIS)]$ par évaporation lente dans un mélange CH_2Cl_2 / THF (1 :1). Ces cristaux ont été analysés par diffraction de rayon X et la structure obtenue, conforme à celle déjà présentée dans la littérature^[4-6], est présentée en figure 2.2.5.

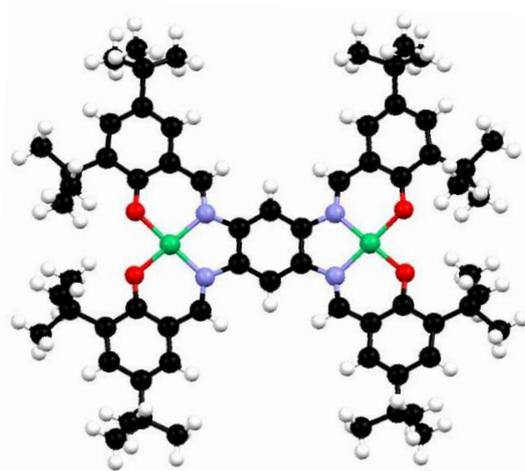


Figure 2.2.5 : Structure de $[\text{Ni}_2(\text{BIS})]$ obtenue par diffraction des rayons X.

Un autre schéma de synthèse a été envisagé, associant des chaînes alkyles latérales au bisalophen à la place des tert-butyl, améliorant ainsi à la fois la solubilité du composé obtenu (noté BS) et sa potentielle force d'interaction avec les nanotubes de carbone (Fig. 2.2.6). En insérant sur un même complexe à la fois des groupes susceptibles d'être impliqués dans des interactions de π -stacking et des interactions hydrophobes, l'interaction de celui-ci avec les nanotubes devrait être bien plus importante. Les complexes $[\text{Cu}_2\text{BS}]$ et $[\text{Ni}_2\text{BS}]$ ont été isolés selon le schéma et les protocoles suivants :

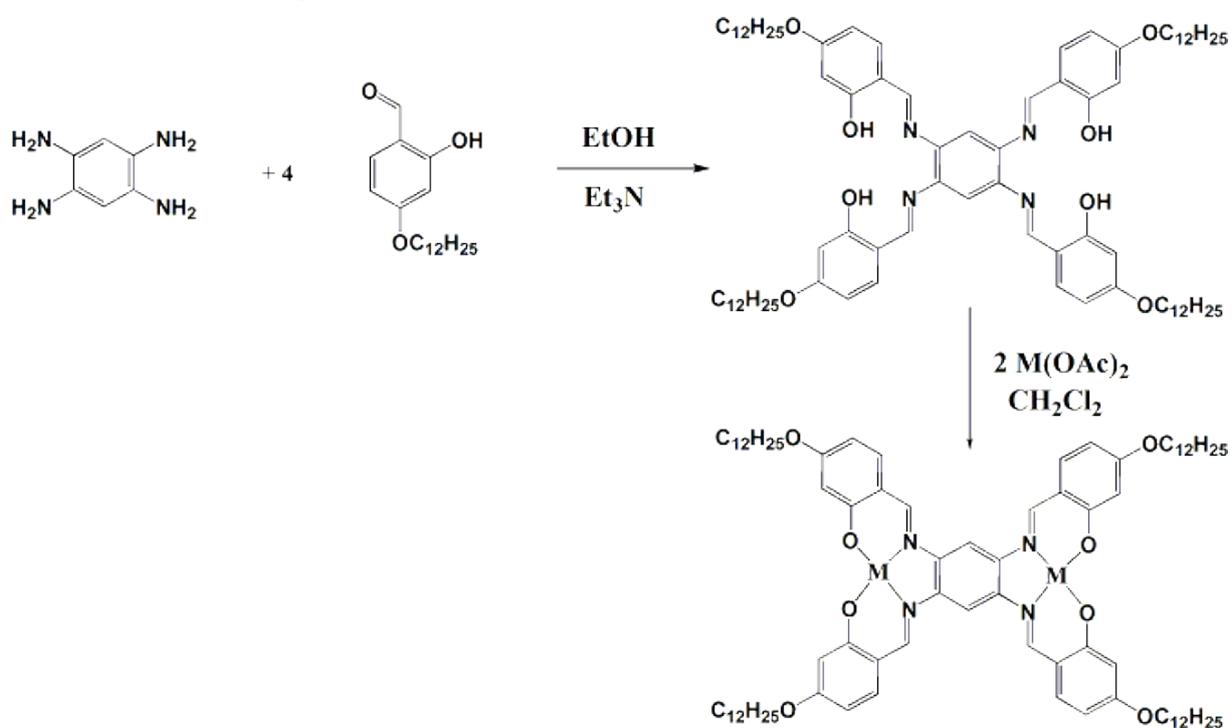


Figure 2.2.6 : Schéma de synthèse des complexes $[\text{Cu}_2\text{BS}]$ et $[\text{Ni}_2\text{BS}]$.

Protocoles :

a) Synthèse du 4-dodécyloxysalicylaldéhyde.

Du 4-hydroxysalicylaldéhyde (1équivalent), du bromure de n-dodécyle (1équivalent) et de l'hydrogénocarbonate de potassium sont introduits dans un ballon contenant 20 mL de DMF et l'ensemble est chauffé à reflux pendant trois heures. Le liquide obtenu est extrait avec du dichlorométhane et on récupère une huile que l'on extrait sur colonne de silice avec un éluant composé d'hexane et d'acétate d'éthyle (20 : 1). Une huile blanchâtre cristallisant à froid est récupérée. Cette huile est alors portée à reflux dans 20 mL d'éthanol et 700 mg d'acétate de cuivre hydraté dans un mélange eau/éthanol (1 : 1) sont ajoutés via une ampoule de coulée. Un précipité vert pâle apparaît et le reflux est poursuivi pendant 30 mn. Après avoir refroidit et filtré, on obtient une poudre verte qui est remise en suspension dans 20 mL d'éthanol à 60°C. 700 mg de cyanure de sodium solubilisés dans 5 mL d'eau sont ensuite ajoutés à cette suspension qui est alors portée à reflux pendant 2h. La suspension blanche obtenue est extraite au chloroforme et 1,2 g d'une huile cristallisant sous la forme d'un solide beige est obtenu ($\eta = 88\%$). Bien que différente de la méthode utilisée par Chen^[34] (meilleur rendement), les valeurs des déplacements en RMN sont en parfaite adéquation avec les leurs.

b) Synthèse du tétra-dodécyloxybisalophen (BS).

Une solution de 10 ml de triéthylamine contenant 0.103 g de benzène tétramine est agitée sous argon pendant 10 minutes à température ambiante. Puis une solution de 4 mL d'éthanol contenant 0.664 g de 4-dodécyloxy-2-hydroxy-benzaldéhyde y est ajoutée et le tout est porté à reflux pendant 12h. La solution est ensuite refroidie à -10°C sous agitation pendant 1h et filtrée. Le solide récupéré est séché sous vide et une masse de 0,3831g de solide rouge (BS) est récupérée ($\eta = 82,5\%$).

RMN ¹H 300MHz (CDCl₃) δ (ppm) 0.879(t, 12H, CH₃), 1.266 (m, CH₂), 1.679 (m, 8H, OCH₂CH₂), 2.172 (s, acétone), 4.001(t, 8H, OCH₂), 5.300 (s, CH₂Cl₂), 6.41 (d, 4H, H aromatique), 6.525 (dd, 4H, H aromatique), 7.26(m, CDCl₃ +H aromatiques), 7.414 (d, 4H, H aromatique), 9.704 (s, 4H, CH=N), 11.482 (s, 4H, OH).

IR (séparatrice KBr) (cm⁻¹), 2917.62 (ν_{CH_2}), 2849.23 (ν_{CH_2}), 1596.86 ($\nu_{C=N}$).

c) Synthèse de Cu₂BS et de Ni₂BS.

A une solution de 0.127 g de BS dans 7 mL de dichlorométhane est ajoutée une solution d'acétate de cuivre (m=3.95 mg) ou d'acétate de nickel (m=4.93 mg) dans 5 mL de méthanol. Le mélange est porté à reflux à 80° C pendant une nuit. Après filtration et séchage sous vide, des solides rouge vif (Cu) et rouge foncé (Ni) sont obtenus, de masses

respectives 140,4 mg et 230 mg. Les Spectres UV-visibles associés sont présentés en 2.2.3. L'analyse élémentaire obtenue pour Cu_2BS correspond à celle du groupe de Chen^[34] pour le même complexe.

Les structures de ces complexes n'ont pu être obtenues en raison de la difficulté qu'il existe à cristalliser les espèces à longues chaînes alkyles. Cependant, le complexe de Cu a déjà été réalisé^[34] selon une méthode similaire et nos données sont en parfaite adéquation avec les leurs.

2.2.1.2.2 Caractéristiques et propriétés des complexes obtenus

Les propriétés spectroscopiques des différents complexes de BIS et BS synthétisés ont été sondées à l'aide de méthodes optiques (absorbance, émission) et de la résonance paramagnétique électronique (RPE). Des calculs théoriques de type DFT ont été menés pour déterminer la structure électronique de ces complexes et pour avoir accès à la forme de leurs orbitales frontières. Les résultats de ces mesures et calculs sont présentés ci-après.

Les spectres UV/Visible ont été réalisés dans CH_2Cl_2 . Le ligand BIS présente plusieurs massifs entre 250 et 450 nm dus à des transitions de type $\pi-\pi^*$ notamment deux très importants à 288 nm ($\epsilon = 2.8.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 383 nm ($\epsilon = 3.9.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Fig. 2.2.7). Lors de la complexation par le Ni(II) et le Cu(II), des bandes de transfert de charge de type Métal-Ligand plus intenses apparaissent. Cu_2BIS présente deux nouveaux massifs peu larges à 496 nm ($\epsilon = 8.1.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 528 nm ($\epsilon = 7.6.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) tandis que Ni_2BIS présente deux nouveaux massifs plus larges à 496 nm ($\epsilon = 5.9.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 553 nm ($\epsilon = 7.6.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Des modifications au niveau des bandes de type $\pi-\pi^*$ sont également observables et probablement liées à des modifications de la délocalisation électronique du système π suite à l'introduction des métaux dans la structure des molécules.

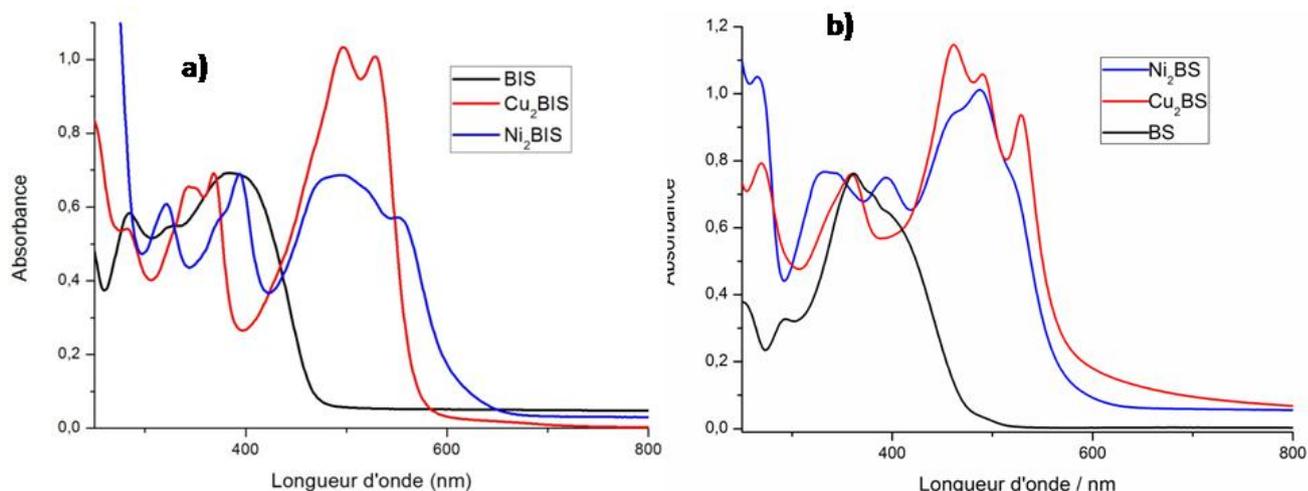


Figure 2.2.7 : Spectres d'absorption normalisés par rapport à la bande la plus intense du ligand et obtenus dans CH_2Cl_2 de a) le ligand BIS et ses complexes de Cu et de Ni, b) le ligand BS et ses complexes de Cu et de Ni.

Le complexe BS présente également des bandes de transfert de charge de type $\pi-\pi^*$, notamment une très intense vers 360 nm ($\epsilon = 7.6 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) possédant un léger épaulement, et une autre vers 295 nm ($\epsilon = 3.3 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Lors de la complexation avec le Ni(II) et le Cu(II), comme dans le cas du ligand BIS, des massifs associés aux bandes de transfert de charge entre le métal et le ligand apparaissent. Cu_2BS présente trois nouveaux signaux intenses à 461 nm ($\epsilon = 7.5 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 490 nm ($\epsilon = 7.0 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 528 nm ($\epsilon = 5.2 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ni_2BS présente les trois mêmes signaux mais de façon moins marquée avec des coefficients d'absorption molaire similaires.

Une contribution importante du métal sur les transitions observables sur les spectres d'absorption UV-Visible apparaît donc. Celle-ci s'avère être intéressante puisque qu'elle devrait permettre d'étudier l'influence d'un assemblage SWNT- (complexes de BIS/BS) sur les propriétés optiques des composés afin de sonder l'existence d'une interaction, voire d'un couplage optoélectronique.

Les spectres de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE, *c.f* 3.1) ont été enregistrés dans du dichlorométhane à 10K (bande X). Les complexes de nickel ne possèdent aucun signal caractéristique, comme on pouvait s'y attendre pour une espèce diamagnétique (spectres non présentés). Les complexes de cuivre sont en revanche plus intéressants. Afin d'éviter tout effet d'agrégation ou de communication intermoléculaire lors de la manipulation, un échantillon contenant du Cu_2BIS dilué à 1% dans du Zn_2BIS (diamagnétique d^{10}) a été préparé. Le spectre obtenu (Fig. 2.2.8.a) présente un signal aux alentours de 3100 G (8

bandes) caractéristique de deux atomes de cuivre faiblement couplés dans un environnement axial de type N_2O_2 ^[6]. L'interprétation exacte de ce signal n'est pas l'objet de cette thèse et nous retiendront seulement le caractère axial de celui-ci ainsi que la présence de raies dues au couplage hyperfin lui donnant cette forme caractéristique. Concernant le complexe Cu_2BS , le signal obtenu est à nouveau caractéristique d'un $Cu(II)$ en environnement axial mais cette fois la résolution du couplage hyperfin n'a pu être obtenue. Ceci en raison de la propension du complexe à précipiter dès que sa concentration devient trop importante en solution (en raison des chaînes alkyl).

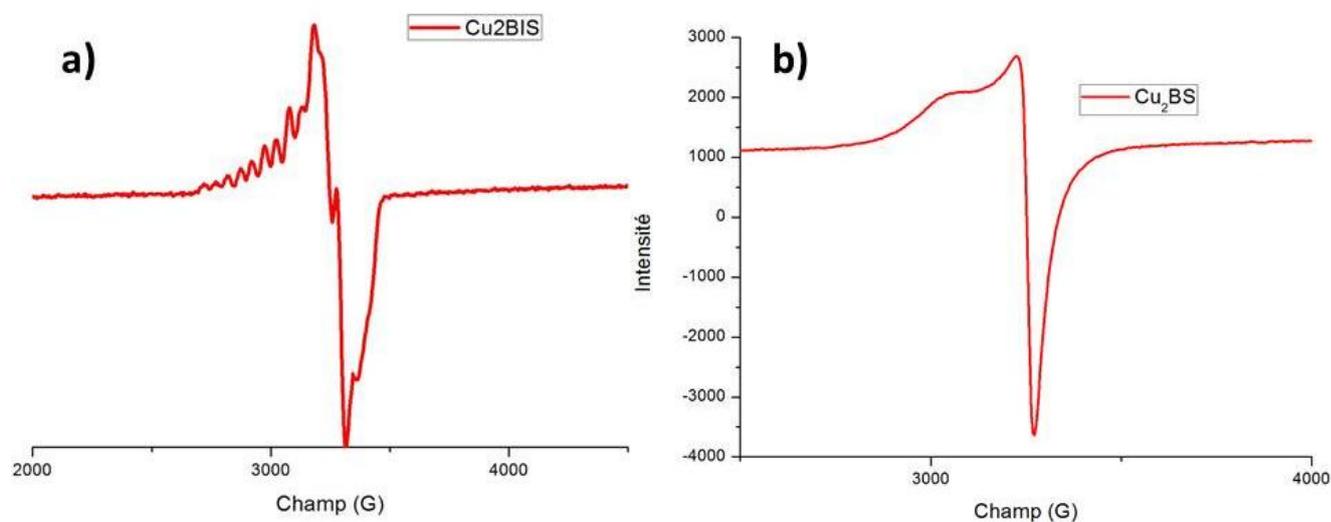


Figure 2.2.8 : Spectres RPE de a) $[Cu_2(BIS)]$ dilué dans $[Zn_2(BIS)]$ et b) de $[Cu_2(BS)]$. Bande X, solvant CH_2Cl_2 .

Des calculs théoriques ont été réalisés pour les complexes $[Cu_2BIS]$ et $[Ni_2BIS]$ par le groupe du Pr E. Ruiz à l'université de Barcelone. Ces calculs sont de type DFT et ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian09 en utilisant la fonctionnelle B3LYP et une base gaussienne de type triple- ζ ^[35-37]. Une fois la convergence des calculs obtenue, les orbitales sont traitées à l'aide du logiciel Molekel. Les schémas des orbitales frontières ainsi que du nuage électronique obtenus pour le complexe de $[Ni_2(BIS)]$ dont la structure a été obtenue sont représentés sur la figure suivante (Fig. 2.2.9).

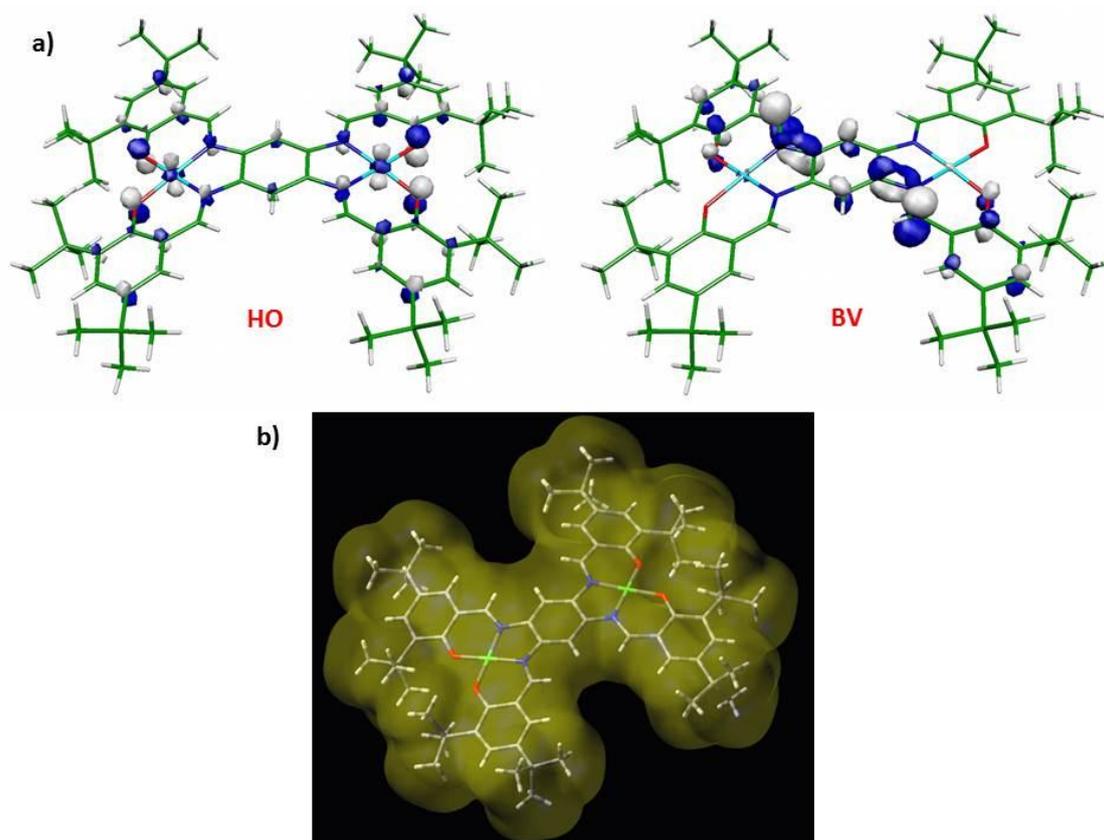


Figure 2.2.9 : Schémas représentant les résultats des calculs théoriques réalisés sur le complexe $[\text{Ni}_2(\text{BIS})]$ a) orbitales moléculaires frontières (HO = orbitale la plus haute occupée, BV = orbitale la plus basse vacante), b) densité de probabilité de présence électronique de la molécule.

Grâce aux ligands de type bisalophen, des complexes diamagnétiques et paramagnétiques ont été synthétisés. En plus de ces caractéristiques magnétiques notables, ceux-ci présentent des propriétés optiques intéressantes liées à la contribution du métal pour les transitions autorisées. Ces propriétés seront donc attentivement sondées lors de l'interaction avec les nanotubes de carbone qui sera développée dans les chapitres suivants.

2.2.2 Complexes salophen / lanthanides

2.2.2.1 Préambule

Notre objectif de départ était d'obtenir des complexes mononucléaires. Cependant, comme dans le cas précédent, les synthèses de composés de ce type se sont souvent révélées

infructueuses (produit fortement insoluble, absence de structure, absence de réaction, etc.). Celles-ci mettaient en jeu des dérivés du salophen à base d'anthraphène ou de pyrène, des dialdéhydes, des salophen substitués par divers groupes fonctionnels (tBu, OMe, OEt, Br) et même des bisalophen. Ainsi, la plupart des complexes polynucléaires ou des complexes basés sur des dérivés du salophen pour lesquels la synthèse a été tentée, mais qui n'ont pas été obtenus ou ne correspondent pas aux objectifs fixés ne seront pas présentés ici. Au final, nous n'avons obtenu qu'un seul composé mononucléaire mais sans structure cristallographique. En revanche, nous avons obtenus plusieurs analogues dinucléaires de ce complexe qui vont être présentés ici car ils sont nécessaires à la discussion qui sera établie dans le chapitre 4.

2.2.2.2 Synthèse et propriétés optiques

Les lanthanides peuvent conférer aux complexes inorganiques une forte anisotropie magnétique et un fort moment magnétique à l'état fondamental. Les terres rares tels que le terbium, le gadolinium, le dysprosium et l'holmium ont été utilisés en raison de leur moment de spin élevé pour réaliser des complexes qui pourraient se comporter comme des nano-aimants moléculaires. Le schéma de synthèse suivant, où deux équivalents de salophen sont mis en présence d'un équivalent de sel de lanthanide (ici le terbium Tb) a été utilisé.

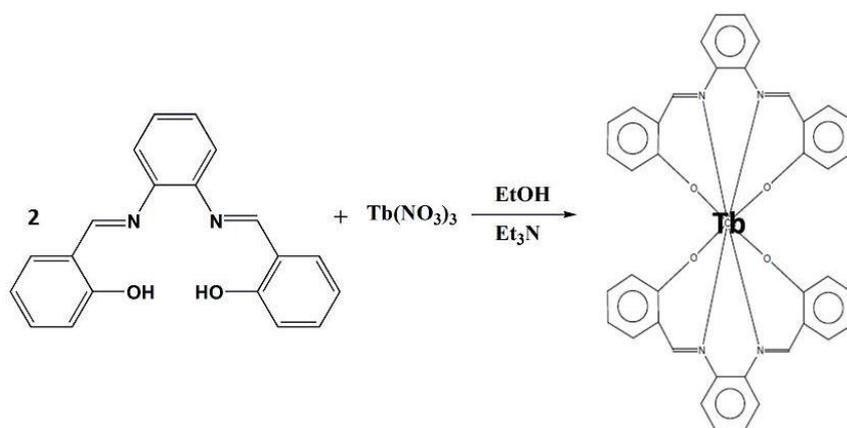


Figure 2.2.10 : Schéma de synthèse envisagé pour l'obtention du complexe [Tb(salophen)₂].

Protocole :

Tb₂(salophen)₃ : Ajouter 1g de salophen et 0.59g de Tb(NO₃)₃.nH₂O dans 15mL d'éthanol absolu. Rajouter 0.5mL de triéthylamine pour faciliter la complexation du Tb (déprotonation des H phénoliques) et porter le tout à reflux pendant 2h. Une coloration rouge-orangée apparaît dès l'ajout de la base. Lors du chauffage, celle-ci s'éclaircit et vire

au jaune-orangé. Refroidir et essorer le solide jaune pâle obtenu. Recrystalliser dans un mélange EtOH/THF (1 :1) et laisser évaporer très lentement le solvant (2 jours à 1 semaine). Après séchage sous vide, 1,69g de cristaux jaune pâles en forme de fines aiguilles sont récupérés ($\eta = 79\%$). La bande de vibration d'élongation des liaisons O-H de type phénol disparaissent sur le spectre IR du composé obtenu.

Les cristaux sont ensuite analysés par diffraction des rayons X (Annexe I). La structure obtenue (Fig. 2.2.11) ne correspond pas à celle du complexe mononucléaire désiré, mais à un complexe binucléaire neutre associant deux atomes de terbium pour trois ligands salophen. Cette structure correspond bien au spectre de masse caractérisant le complexe pour lequel le pic majoritaire est associé à une masse molaire de $1260 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le complexe obtenu est donc un complexe binucléaire neutre et de formule $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$.

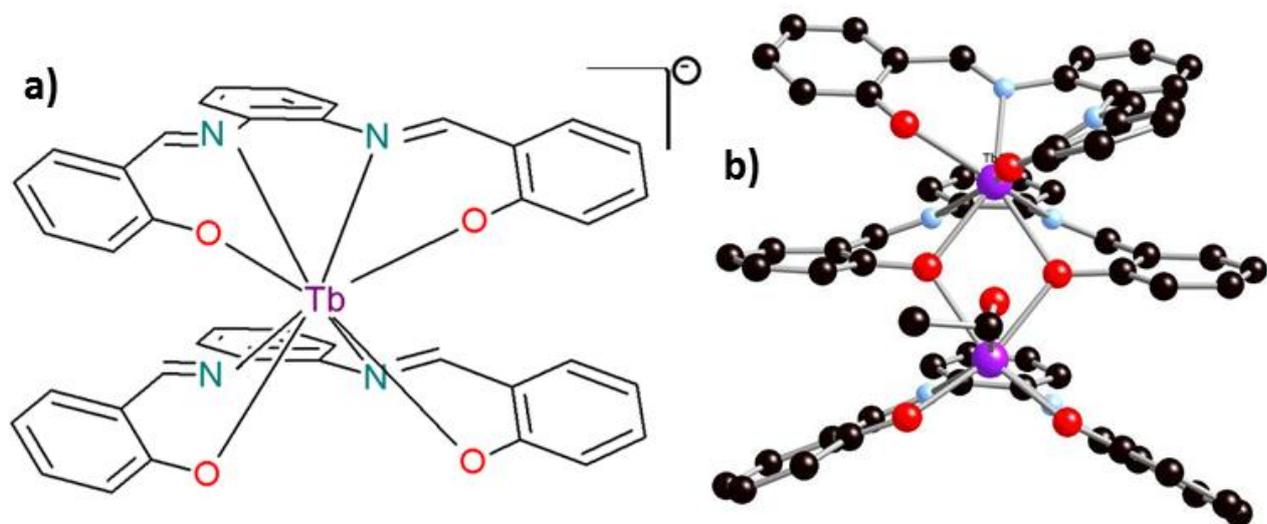


Figure 2.2.11 : a) Schéma du complexe mononucléaire $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ souhaité et b) structure du complexe dinucléaire $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ obtenue par diffraction des rayons X. Pour d'autres angles de vue de la structure du $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$, se référer à l'annexe I.

Ce complexe n'est pas celui attendu mais ce binucléaire semble tout de même intéressant dans l'optique de nos travaux : une légère courbure est visible au niveau de la base du complexe sur l'image de droite. Cette courbure pourrait se révéler en parfaite adéquation avec celle des nanotubes de carbone et ainsi favoriser l'interaction de ces deux espèces. Les propriétés magnétiques de ce binucléaire seront analysées dans la partie suivante.

Cette stratégie a été employée avec les quatre terres rares mentionnées plus haut, et l'obtention de cristaux par recrystallisation s'est avérée difficile pour tous. Néanmoins, des

cristaux sous forme de fines aiguilles ou de plaquettes ont pu être obtenus pour le Gd, le Dy et l'Ho. Tous ces composés possèdent la même structure moléculaire que celle du Tb. Les spectres de masse confirment qu'en solution les complexes binucléaires existent en majorité. Les propriétés optiques de ces 4 complexes de terres rares sont présentées sur la figure 2.2.12 et leurs propriétés magnétiques seront présentées dans la partie suivante.

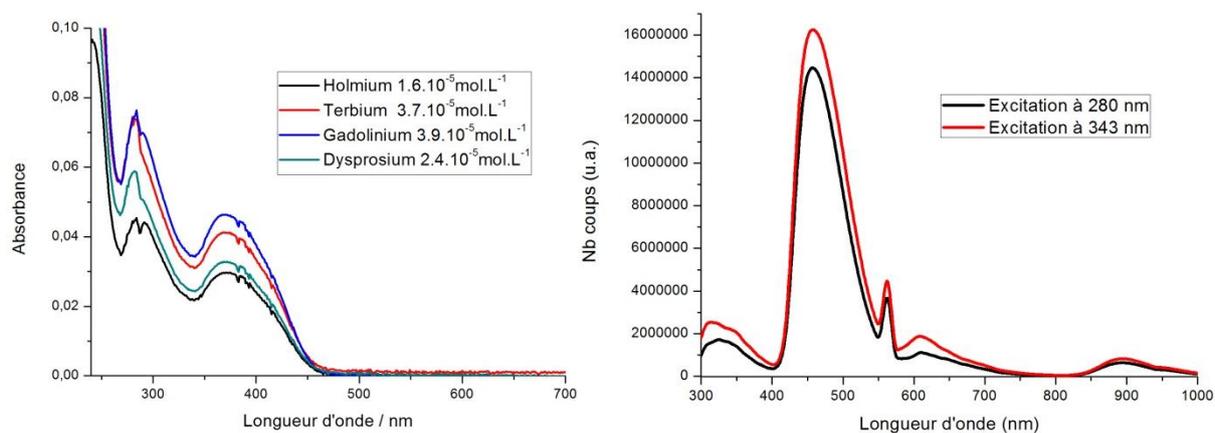


Figure 2.2.12 : Spectres d'absorption et d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation des complexes de type $[Ln_2(salophen)_3]$. Par souci de clarté seul le spectre d'émission d'un des quatre complexes (le $Tb_2salophen_3$) est présenté (les autres sont identiques).

A gauche, sur le spectre d'absorption des 4 complexes, on s'aperçoit qu'ils présentent tous exactement les mêmes bandes d'absorption de type $\pi-\pi^*$ liées au ligand salophen. En comparant ces spectres à ceux du ligand salophen seul, on s'aperçoit que la bande située à 283 nm pour le ligand n'est pas modifiée dans les complexes tandis que celle initialement située à 339 nm subit un décalage $\Delta\lambda$ de 29 nm, probablement lié à la modification de la délocalisation électronique associée à la courbure des ligands dans le complexe. La présence de deux terres rares au cœur de la structure, de même que la nature de ceux-ci, n'a pas d'influence sur les propriétés optiques des complexes. A droite est représenté le spectre normalisé d'émission pour un des complexes en question. On remarque que les bandes d'émission sont décalées vers le rouge par rapport à celles d'absorption et, étant donné qu'on obtient à nouveau les mêmes spectres d'émission pour les quatre complexes, on s'aperçoit que la nature du lanthanide utilisé n'a aucune influence sur les propriétés optiques de l'ensemble. Il apparaît également que bien que l'excitation des échantillons soit réalisée aux longueurs d'ondes correspondant à l'une ou l'autre des bandes d'absorption des complexes, et bien qu'à chaque fois la nature du lanthanide soit différente, le spectre d'émission est identique. Ceci peut être interprété comme étant dû à un transfert d'énergie intra ou inter moléculaire, entre

l'état excité associé à la première bande d'absorption à 283 nm et l'état fondamental associée à la seconde à 339 nm.

Afin d'obtenir uniquement le complexe mononucléaire, plusieurs stratégies ont été envisagées, notamment celles consistant à faire varier le rapport ligand/métal, ou à ajouter un contre-ion permettant de faire précipiter le $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$. La première s'étant avérée infructueuse après quelques tentatives, c'est en se focalisant sur la seconde que le complexe désiré a été obtenu, et ce grâce à une méthode proposée par le groupe de Costes^[22, 23]. Ainsi, un protocole de synthèse un peu délicat nécessitant l'usage de Césium en tant que contre ion a été élaboré.

Protocole :

a) Première étape : synthèse de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3.n\text{DMSO}$.

Introduire 1 g de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3.n\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'éthanol et ajouter 0.39 mL d'acide nitrique (3 équivalents) sous agitation. Ajouter ensuite 0.617 mL de diméthylsulfoxyde et agiter à 60°C pendant 30 mn. Distiller le liquide obtenu sous vide à l'évaporateur rotatif. Laver le produit obtenu avec 10 mL d'éther froid et récupérer le produit blanc obtenu. Le sécher sous vide à 100°C pendant 2 jours et le placer au dessiccateur pendant une semaine. On obtient alors 0.6 g de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3.4 \text{ DMSO}$ ($M = 657 \text{ g.mol}^{-1}$).

b) Deuxième étape : synthèse de $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]\text{Cs}$

Introduire 0.6 g de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3.4 \text{ DMSO}$ et 0.66 g (3 équivalents) de salophen dans 20 mL de DMSO. Y ajouter 0.69 g d'hydroxyde de césium (5 équivalents) et agiter sous argon à 75°C pendant 3 jours. Refroidir et essorer le solide sur fritté puis le laver au méthanol froid. Sécher le solide jaune foncé sous vide à 100°C pendant 2 jours (on note un éclaircissement du solide au cours du séchage). Le produit jaune obtenu est recristallisé dans un mélange MeOH/THF (1 : 1) ($\eta = 57\%$).

Analyse élémentaire CHN pour le complexe $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]\text{Cs} \cdot 0.3 \text{ DMSO}$: C 51.65%, N 5.94%, H 2.31%.

Le spectre de masse du composé obtenu présente un pic principal à 787 g.mol^{-1} , ce qui correspond bien à la masse molaire de la partie $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ du complexe. Ceci est confirmé par les résultats de l'analyse élémentaire CHN. Cependant le complexe obtenu présente une très faible solubilité dans la plupart des solvants usuels. Il n'est partiellement soluble que dans le DMF et le DMSO, ce qui rend très difficile l'obtention de cristaux et donc la détermination de sa structure. Par ailleurs, le spectre d'absorption n'a pu être réalisé

efficacement pour cause de diffusion trop importante au sein des échantillons. Celui d'émission a néanmoins pu être obtenu, bien qu'avec beaucoup de bruit et de ce fait d'incertitudes sur la mesure (Fig. 2.2.13). Il est clairement différent de celui des dinucléaires et difficile à interpréter en raison de l'absence de données sur ses propriétés d'absorption.

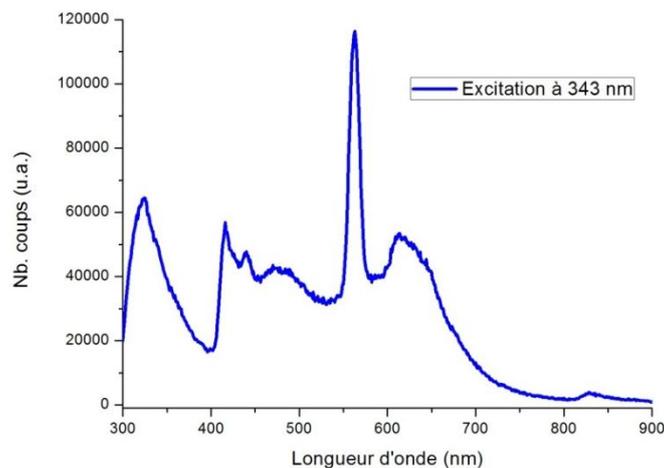


Figure 2.2.13 : Spectre d'émission du complexe [Tb(salophen)₂]⁻ à la longueur d'onde d'excitation de 343 nm.

De plus, la mise en solution nécessaire à la vérification de l'existence d'une interaction entre le complexe et les SWNT ne pourra être réalisée (voir chapitre 3). La synthèse des complexes mononucléaires à partir du Gd, du Dy et de l'Ho n'a donc pas été réalisée.

2.2.2.3 Propriétés magnétiques.

L'intérêt pour les complexes de lanthanides est motivé par la forte anisotropie magnétique que ces ions peuvent présenter. Cette anisotropie peut dans certaines configurations conduire à une situation où le temps de relaxation de l'aimantation devient très long, ce qui conduit à l'apparition d'une bistabilité magnétique. Nous n'allons pas dans cette partie présenter toutes les conditions permettant d'atteindre cet objectif mais allons juste donner une courte introduction concernant l'origine de l'anisotropie magnétique des ions lanthanides et montrer que le champ de ligand est important vis-à-vis des propriétés recherchées.

Les ions lanthanides possèdent une valeur de Z élevée ce qui conduit à une valeur importante de la constante de couplage spin-orbite. Ainsi, les niveaux d'énergie des complexes à base de lanthanides sont déterminés par le nombre quantique J, issu du couplage

entre les moments angulaires de spin S et d'orbite L . Tout d'abord, la levée de dégénérescence des micro-états provenant des configurations électroniques $4f^n$ conduit, après l'application de la répulsion électronique, aux termes spectroscopiques décrits par les nombres quantiques L et S . Ces termes spectroscopiques ont une différence d'énergie qui peut aller de quelques milliers à quelque dizaines de milliers de cm^{-1} ($1 \text{ eV} = 8064 \text{ cm}^{-1}$). Puis le couplage spin-orbite lève la dégénérescence de chacun des termes spectroscopiques en niveaux étiquetés par le nombre quantique J , la différence d'énergie entre les niveaux J au sein d'un même terme spectroscopique pouvant aller cette fois de quelques centaines à quelques milliers de cm^{-1} . Pour l'ion libre, les $2J+1$ sous-niveaux M_J sont dégénérés, mais cette dégénérescence peut être levée par la présence d'une densité électronique à proximité. Néanmoins, puisque les orbitales f sont profondes et écrantés par les sous couches $5d$ et $6s$, l'effet de cette densité électronique, venant de ligands par exemple, sera faible, et la levée de dégénérescence associée des sous niveaux M_J de l'état fondamental est seulement de quelques dizaines de cm^{-1} . La nature de l'interaction entre la densité électronique des ligands et celle de l'ion lanthanide ainsi que leurs symétries vont conduire à la stabilisation de l'état M_J le plus élevé ou le plus bas, ce qui donne lieu à un axe de facile aimantation ou à un plan de facile aimantation (respectivement). Il faut préciser ici que la présence d'un axe de facile aimantation conduira à un blocage de l'aimantation (suivant l'axe) et donc une relaxation lente de l'aimantation tandis qu'un plan de facile aimantation ne pourra présenter une relaxation lente de l'aimantation qu'en présence d'un fort champ magnétique extérieur. L'effet du champ de ligand conduisant à l'une ou l'autre des situations peut être subtil et nous n'entrerons pas dans ces considérations ici.

Nous nous sommes intéressés aux ions Gd(III) , Tb(III) , Dy(III) et Ho(III) qui possèdent les configurations électroniques respectives suivantes : $4f^7$, $4f^8$, $4f^9$ et $4f^{10}$. Les termes spectroscopiques de l'état fondamental de l'ion libre après l'application du couplage spin-orbite sont donc : $^8S_{7/2}$, 7F_6 , $^6H_{15/2}$ et 5I_8 . Les premiers états excités de ces ions ($^6P_{7/2}$, 7F_5 , $^6H_{13/2}$ et 5I_7) sont tous à des énergies supérieures de 2000 cm^{-1} à celles des états fondamentaux. Ainsi, à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$ (200 cm^{-1})) et en dessous, la population des états excités peut être négligée. La présence de ligands autour des ions lanthanides induit une levée de dégénérescence des $2J+1$ sous-niveaux M_J de l'état fondamental. Dans le cas où ligand exerce un effet faible, la levée de dégénérescence est telle que tous les sous-niveaux M_J sont également peuplés à température ambiante. A température ambiante, la valeur de la susceptibilité magnétique molaire peut alors être approximé par la loi

de Curie telle que $\chi_M = Ng_J^2 \beta^2 J(J+1)/3kT$, où β est le magnéton de Bohr, N est le nombre d'Avogadro, k est la constante de Boltzmann, T la température et g_J est le facteur Landé égal à $3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/[2J(J+1)]$ pour les lanthanides. Ceci permet de prévoir, dans le cas où l'effet du champ de ligands est très faible par rapport à 300K, les valeurs suivantes pour le produit $\chi_M T$ (en $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$): 7,88 ; 11,82 ; 14,14 et 14,06 pour le Gd(III), Tb(III), Dy(III) et Ho(III) respectivement. Lorsque la température est modifiée, $\chi_M T$ doit varier si le champ de ligand lève la dégénérescence des sous-niveaux J .

L'aimantation suit quant à elle une variation correspondant à une fonction de Brillouin $M = Ng_J \beta J B_J(y)$ où

$$B_J(y) = [(2J+1)/2J] \coth[(2J+1)y/2J] - [1/2J] \coth[y/2J]$$

est la fonction de Brillouin avec $y = g_J \beta J H / kT$, H étant le champ magnétique appliqué. Pour des valeurs très grandes du champ magnétique appliqué H , la fonction de Brillouin $B_J(y)$ tend vers 1 et l'aimantation à saturation M_{sat} est donnée par $Ng_J \beta J$. La valeur de l'aimantation à saturation en magnéton de Bohr ($g_J J$) est donc respectivement de 7, 9, 10 et 10 pour le Gd(III), Tb(III), Dy(III) et Ho(III). Il est important de rappeler ici que ces valeurs de l'aimantation à saturation sont valables dans le cas de l'ion libre en l'absence d'un champ de ligand ou bien dans le cas d'un champ de ligand dont l'effet est négligeable par rapport à la température de l'expérience. Ainsi, puisque toutes les mesures d'aimantation sont réalisées à très basse température ($T < 10\text{K}$), et puisque le champ de ligand induit en général une levée de dégénérescence bien plus importante que 10 K sur les sous-niveaux M_J , les mesures d'aimantations permettront d'avoir une idée qualitative de l'amplitude de l'effet du champ de ligand sur la structure électronique de l'état fondamental et donc de l'amplitude de l'anisotropie magnétique.

L'ion Gd(III) de configuration électronique $4f^7$ a une sous-couche à demi-remplie et possède un terme spectroscopique fondamental $^8S_{7/2}$ une fois que l'effet de la répulsion électronique et du couplage spin-orbite sont considérés. Le moment angulaire orbital L est nul et les propriétés des complexes à base de Gd(III) sont déterminées par leur valeur de spin pur égale à $S = 7/2$. L'absence de moment angulaire orbital veut dire que la densité électronique autour de l'ion libre est parfaitement sphérique et que la levée de dégénérescence est nulle ; tous les sous-niveaux M_S sont dégénérés et l'anisotropie magnétique est elle aussi nulle. En d'autres termes, puisque le moment orbital L est égal à zéro, les différentes composantes M_S du moment de spin = $\pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2$ et $\pm 1/2$ possèdent la même énergie, et l'application d'un champ magnétique dans n'importe quelle direction de l'espace conduit au même résultat.

Ce constat est vrai si on néglige l'effet des états excités qui pourraient se coupler à l'état fondamental au second ordre par l'intermédiaire de l'opérateur spin-orbite. Dans ce cas, une levée de dégénérescence en champ nul des niveaux M_S peut avoir lieu, ce qui conduit à une légère anisotropie magnétique. Dans le cas des complexes de Gd(III), les premiers états excités sont les ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$ et ${}^6P_{3/2}$. Un couplage spin-orbite au second ordre entre des sous-niveaux excités avec ceux de l'état fondamental est donc possible. Bien que l'amplitude de cette levée de dégénérescence soit très faible, elle peut être visible si des mesures d'aimantation sont réalisées à une température inférieure à 10 K.

Les mesures d'aimantation des différents complexes ont été effectuées en broyant les microcristaux et les immergeant dans une paraffine (eicosane : $C_{20}H_{42}$) pour les bloquer physiquement et donc empêcher leur éventuelle orientation lors de l'application d'un champ magnétique. Cette méthode pose un problème de correction de la contribution diamagnétique de l'eicosane qui se trouve en quantité importante dans les échantillons mesurés. Cette contribution est importante à haute température, car à basse température le signal paramagnétique domine et la correction diamagnétique devient négligeable. Ainsi, pour pouvoir effectuer une bonne correction du diamagnétisme de l'eicosane à haute température pour les complexes anisotropes (Tb(III), Dy(III) et Ho(III)), nous avons réalisé des études du complexe isotrope magnétiquement (Gd(III)) avec et sans eicosane. Puis en comparant les résultats obtenus, nous avons déterminé une correction du diamagnétisme de l'eicosane que l'on a pu appliquer aux autres complexes anisotropes.

- Gd₂salophen₃

La courbe $\chi_M T = f(T)$ du complexe Gd₂salophen₃ (Figure 2.2.14) correspond à une loi de Curie entre 300 et 30 K avec une valeur de $16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui est attendu pour deux ions isolés de moment angulaire de spin pur avec une valeur de $g = 2.01$. En dessous de 30 K, la valeur de $\chi_M T$ diminue. Ce comportement peut être dû à la présence d'une faible interaction d'échange entre les moments de spin locaux du complexe binucléaire et/ou à une faible levée de dégénérescence en champ nul. L'ajustement de la courbe $\chi_M T = f(T)$ est réalisé à l'aide d'une loi théorique déterminée en considérant l'Hamiltonien de spin $H = -JS_1 \cdot S_2$, où S_i est l'opérateur correspondant au moment de spin local d'un ion Gd(III) et J le paramètre de l'interaction d'échange, ainsi que l'Hamiltonien Zeeman $g\beta S \cdot H$ où H est le champ magnétique et S est l'opérateur de spin correspondant au spin total obtenu à partir du couplage des moments angulaires de spin locaux S_1 et S_2 . L'ajustement aboutit aux valeurs suivantes g

= 2.03 et $J = -0,1 \text{ cm}^{-1}$. Il est possible de générer les courbes d'aimantation à $T = 2, 6$ et 10 K . La valeur de l'interaction d'échange obtenue ($J = -0,12 \text{ cm}^{-1}$) à partir de ces données est compatible avec celle obtenue précédemment. Il est important de noter qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de l'anisotropie magnétique pour ajuster les données $M = f(H/T)$. D'ailleurs, l'introduction de l'anisotropie conduit à des ajustements de moindre qualité. Ces résultats nous permettent de conclure à l'existence d'une très faible interaction d'échange au sein du complexe binucléaire.

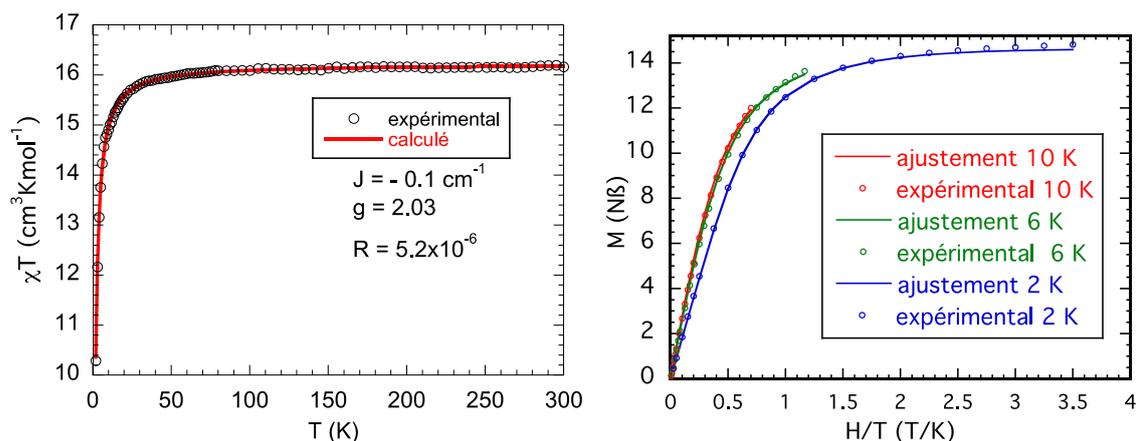


Figure 2.2.14 : $\chi_M T = f(T)$ pour le complexe $\text{Gd}_2\text{salophen}_3$, données expérimentales (o) et ajustement (—) et $M = f(H/T)$ et ajustement avec des valeurs de $J = -0,12 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,09$.

Pour les autres ions lanthanides, il n'est malheureusement pas possible de réaliser des ajustements des données magnétiques comme nous l'avons fait pour un complexe possédant un ion avec un moment angulaire de spin pur. Nous allons donc décrire qualitativement les données expérimentales et essayer, dans la mesure du possible, de tirer des conclusions sur la nature de l'état fondamental. Dans certains cas, des mesures de magnétisme ont été effectuées à très basse température, permettant ainsi d'avoir une très bonne idée de la nature de l'état fondamental et surtout du comportement de blocage de l'aimantation.

- $\text{Tb}_2\text{salophen}_3$

Lorsque l'on diminue la température à partir de $T = 300 \text{ K}$ (Figure 2.2.15), $\chi_M T$ reste pratiquement constante jusqu'à 200 K puis diminue légèrement. A partir $T = 50 \text{ K}$, $\chi_M T$ diminue plus vite et atteint une valeur de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 2 \text{ K}$. La valeur de $\chi_M T$ à température ambiante ($23,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) correspond à celle attendue pour deux ions Tb(III) ne subissant pas l'influence d'un champ de ligand^[7]. Ainsi, les ligands ne lèvent pas suffisamment la dégénérescence de l'état ${}^6\text{H}_{15/2}$ pour qu'elle soit visible à température

ambiante. La diminution importante de $\chi_M T$ a lieu en dessous de 50 K ce qui confirme que l'effet du champ de ligand est faible.

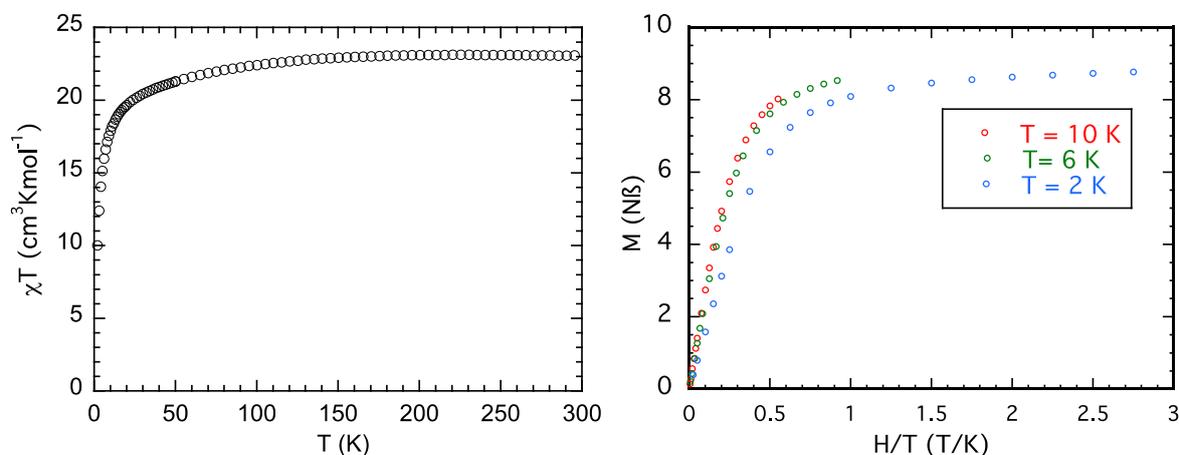


Figure 2.2.15 : $\chi_M T = f(T)$ pour le complexe $\text{Tb}_2\text{salophen}_3$, données expérimentales (o) et $M = f(H/T)$ du composé $\text{Tb}_2\text{salophen}_3$, données expérimentales (o).

L'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué a été mesurée à trois températures différentes $T = 2, 6$ et 10 K (Figure 2.2.15). Les trois courbes ne sont pas superposables, ce qui indique la présence d'une anisotropie magnétique. Néanmoins, la différence entre les courbes à $T = 6$ et 10 K est très faible ce qui montre que la différence entre ces deux températures ne permet pas de différencier l'énergie des niveaux. La différence d'énergie entre les sous-niveaux $M_J (\pm 6 \text{ à } 0)$ est donc relativement faible et on ne peut donc pas s'attendre à une forte anisotropie magnétique.

Ces données ne permettent pas de connaître la nature du sous-niveau M_J de plus basse énergie ($M_J = \pm 6$ ou $M_J = 0$). Pour accéder à cette information, il est nécessaire d'ajuster les données magnétiques en utilisant les modèles adéquats. Néanmoins, il existe un autre moyen qui consiste à mesurer la relaxation de l'aimantation à très basse température. Une relaxation lente sera le résultat de la présence d'un axe de facile aimantation indiquant que les sous-niveaux $M_J = \pm 6$ sont à l'état fondamental. Nous avons donc réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ à très basse température en fonction de la vitesse du champ appliqué en utilisant un micro-squid (collaboration W. Wernsdorfer, Institut Louis Néel, Grenoble). Il s'agit de disposer des monocristaux sur la boucle d'un micro-squid muni de bobines permettant d'appliquer un champ magnétique dans les trois directions de l'espace. La sensibilité importante de l'appareil permet de mesurer la réponse d'un seul monocristal. Les mesures montrent l'absence d'une hystérèse même à très basse température. Deux raisons

peuvent être invoquées. La première est la présence d'un plan de facile aimantation ($M_J = 0$ est l'état fondamental) ce qui fait que l'aimantation est libre de tourner au sein d'un plan et un blocage n'est pas possible dans ce cas là. La deuxième possibilité est la présence d'un axe facile d'aimantation ($M_J = \pm 6$ au fondamental) mais à cause de la symétrie non parfaitement axiale des ions Tb(III) dans l'environnement du ligand, il existerait un mélange entre les fonctions d'onde des deux niveaux $M_J = +6$ et $M_J = -6$ qui induit un chemin de relaxation. C'est qu'on appelle l'effet tunnel de l'aimantation. Un tel effet est nul dans le cas des ions ayant une valeur de J demi-entière. En effet, seul un champ magnétique est capable de lever la dégénérescence de tels niveaux de Kramers. Dans ce cas, l'ion Dy(III) est intéressant puisque même au sein d'une symétrie non-axiale du champ de ligand les sous-niveaux M_J restent dégénérés et l'effet tunnel de l'aimantation est en principe inexistant.

- Dy₂salophen₃

La variation du produit $\chi_M T$ du complexe binucléaire de Dy est similaire à celle du complexe de Tb (Figure 2.2.16). La valeur à température ambiante est de $24.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et légèrement inférieure à celle attendue pour deux ions libre de Dy(III)^[7]. Quand la température diminue, $\chi_M T$ diminue doucement et atteint une valeur de 15 à $T = 2 \text{ K}$. Ce comportement suggère que la levée de dégénérescence du niveau $J = 15/2$ est très faible ; la différence d'énergie entre le plus bas et le plus haut des niveaux ne doit pas être supérieure à 50 K.

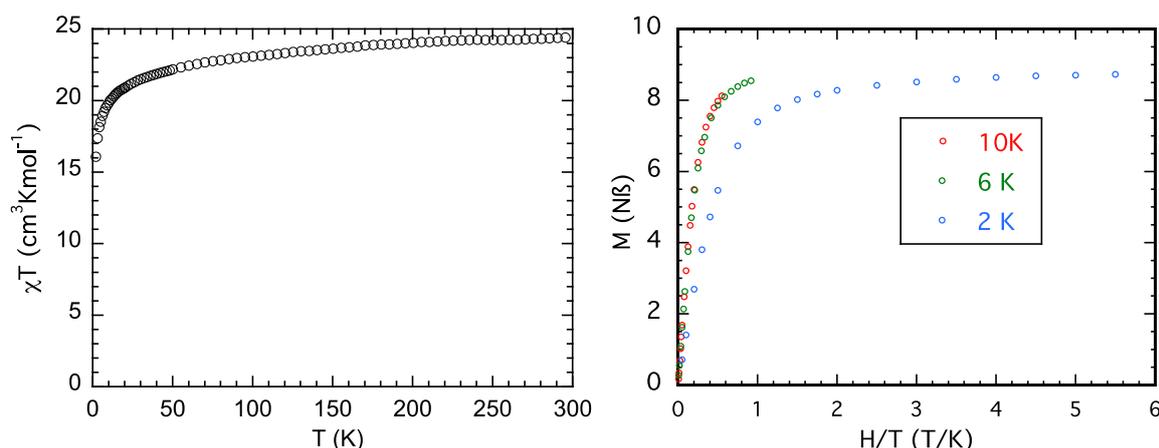


Figure 2.2.16 : $\chi_M T = f(T)$ pour le complexe Dy₂salophen₃, données expérimentales (o) et $M = f(H/T)$ du composé Dy₂salophen₃, données expérimentales (o).

Les courbes d'aimantation à $T = 6$ et 10 K sont superposables (Figure 2.2.16) indiquant que dans cette gamme de températures, il n'est pas possible de différencier la population des

sous-niveaux M_J . Par contre, à $T = 2$ K la courbe est détachée des autres, ce qui montre la présence d'une anisotropie magnétique. Des mesures à très basse températures sont en cours pour sonder la relaxation de l'aimantation de ce complexe.

- Ho₂salophen₃

La valeur du produit $\chi_M T$ à température ambiante ($25.6 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) est légèrement inférieure à celle attendue pour deux ions Ho(III) ($28 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$)^[7]. La variation est similaire à celle des deux autres complexes mais $\chi_M T$ atteint une valeur relativement faible à basse température qui peut être due à la présence d'une plus forte séparation entre les sous-niveaux M_J (± 8 à 0) indiquant une plus forte anisotropie magnétique (Figure 2.2.17).

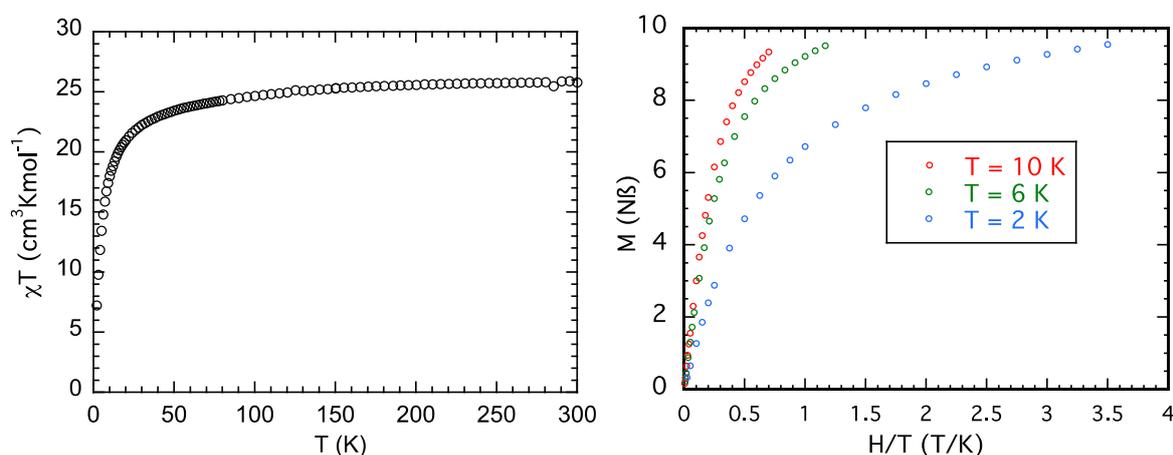


Figure 2.2.17 : $\chi_M T = f(T)$ pour le complexe Ho₂salophen₃, données expérimentales (o)

L'examen des courbes $M = f(H/T)$ (Figure 2.2.17) montre qu'il y a une grande séparation entre les trois courbes à cause de la forte anisotropie magnétique comme l'a suggéré la courbe $\chi_M T = f(T)$. Les mesures à basse température sont en cours pour explorer les effets de la relaxation de moment magnétique et celles-ci semblent extrêmement prometteuses puisque les premiers essais tendent à montrer que la molécule de Ho₂(salophen)₃ présente un blocage de l'aimantation à basse température, c'est-à-dire qu'elle possède des propriétés de SMM.

Pour rationaliser les données magnétiques et ajuster les courbes et donc avoir une bonne connaissance de la structure électronique des complexes à basse température, il est nécessaire de réaliser des calculs. Dans notre cas, les complexes contiennent un grand nombre

d'atomes et deux ions lanthanides possèdent une géométrie différente : les calculs sont chers en temps. Néanmoins, quelques essais sont en cours en collaboration avec un groupe en Belgique.

Pour terminer, il est important de préciser que l'analyse qualitative des données magnétiques réalisée plus haut pour les ions anisotropes suppose que les effets des deux ions lanthanides au sein du complexe sont similaires et qu'à ce niveau il n'est pas possible de faire la différence entre l'effet de l'anisotropie et d'un éventuel couplage dipolaire et/ou d'échange entre les deux ions.

2.2.3 Complexe avec un pyrène

Comme il a été mentionné au 1.1.6, le pyrène, constitué de quatre cycles aromatiques, est une espèce connue pour sa forte capacité à interagir de façon non-covalente avec les nanotubes de carbone (π -stacking). Ainsi, en fonctionnalisant le pyrène, il est possible de créer des entités associant une propriété physique désirée et la faculté de se lier aux SWNT. Nous allons dans cette partie décrire la synthèse et les propriétés d'un complexe de métal de transition incluant un pyrène.

2.2.3.1 Préambule

Au sein du laboratoire de chimie inorganique, l'équipe du professeur Aukaaloo^[38-39] travaille depuis de nombreuses années à l'élaboration de complexes photoactifs possédant un état excité dans lequel le temps de vie de la séparation de charges est important ($\sim \mu\text{s}$). Les charges séparées pourraient être utilisées pour réaliser des réactions de catalyse en oxydation ou en réduction. En effet, une excitation lumineuse sur un complexe inorganique photoactif crée un état excité dans lequel il y a une séparation de charge (+ et -). Le but est d'éloigner spatialement ces charges (ce qui va augmenter le temps de vie) en les isolant à l'aide de fragments moléculaires qui les attirent. Ces charges peuvent alors être utilisées dans des processus redox externes (couplage avec des protons si nécessaire), ce qui permet au complexe initialement excité de revenir dans son état fondamental. Le complexe, via ce processus électronique, a donc le rôle de catalyseur pour des réactions externes. Bien entendu, des configurations et conformations particulières sont nécessaires au niveau de l'endroit où se produisent les réactions d'oxydoréduction, ce qui rend particulièrement difficile l'obtention de

dispositifs efficaces basés sur la photocatalyse. Il est aussi envisageable d'induire, au sein d'un dispositif adéquat, un photocourant pour des applications en photovoltaïque. En collaboration avec le Pr. Aukaaloo, et dans le but de générer cette fois un couplage optoélectronique avec les nanotubes, nous nous sommes penchés sur l'étude de ces complexes de métaux de transition assemblés sur des SWNT.

La stratégie appliquée ici consiste à fonctionnaliser le pyrène par une chaîne triazole-bipyridine selon un procédé de type « click-chemistry ». La présence d'une bipyridine terminale possédant deux sites de coordination permet de préparer un complexe de type $[M(\text{bipy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$ (Fig. 2.2.18).

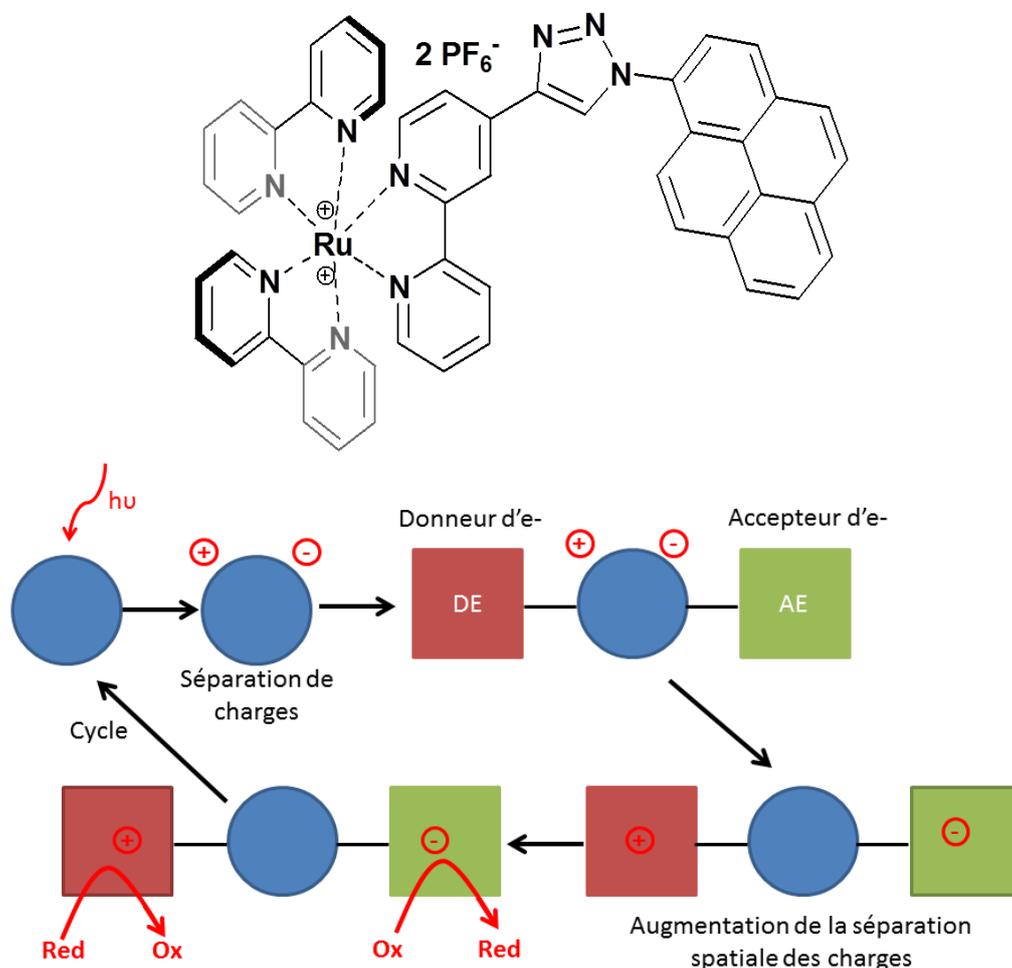


Figure 2.2.18 : Schéma du complexe de type $[M(\text{bipy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$ et principe de la photocatalyse.

Le choix du métal s'est porté sur le Ru(II) à cause des propriétés connues du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. En effet, il est bien connu que sous l'effet d'une excitation par de la lumière bleue (450 nm environ), une séparation de charge correspondant à un état excité de durée de vie importante se produisait, conduisant à la formation du Ru^{3+} et d'un électron réparti de

manière équivalente sur les trois bipyridines^[40]. La synthèse de ce complexe ainsi que ses propriétés optiques vont maintenant être présentées.

2.2.3.2 Synthèse^[38]

La procédure de synthèse de ce complexe réalisée par Aurélie Baron du groupe du Pr. Aukaaloo présente de nombreuses étapes résumée dans le schéma suivant (Fig. 2.2.19). Seul ce schéma sera présenté ici, l'intégralité des étapes et des caractérisations sera développée en annexe III.

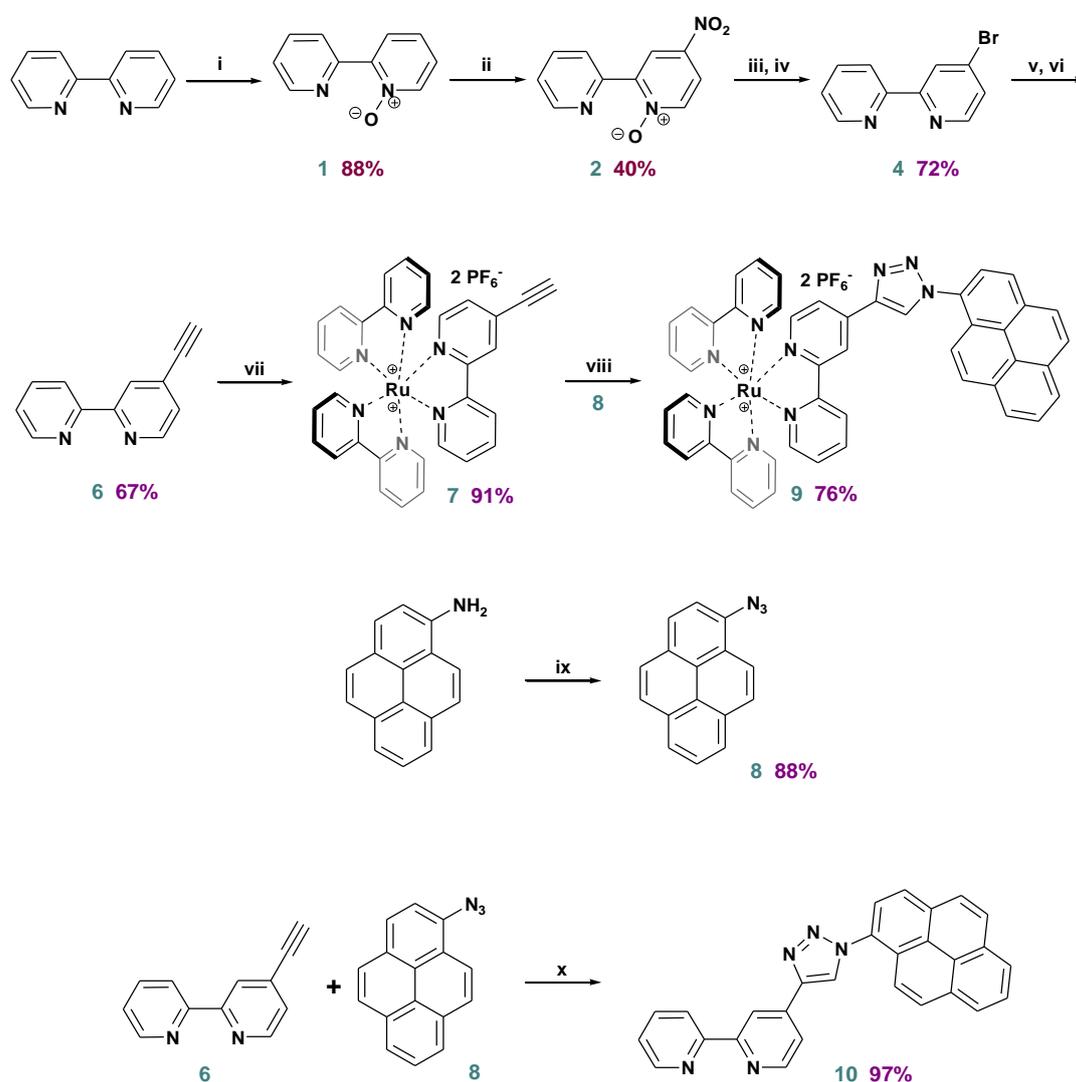


Figure 2.2.19 : Schéma de synthèse multi-étapes du complexe Ru-Bpy-cT-Pyr (annexe III).

2.2.3.3 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption et d'émission ont été réalisés dans l'acétonitrile. Le complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$, de composition proche de celle de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, est susceptible de posséder comme ce dernier une forte bande d'absorption vers 450-500 nm liée à la séparation de charge se produisant à l'interface Ru-Bpy. Il est alors aisé de déterminer par comparaison l'origine des bandes observables sur le spectre d'absorption du complexe synthétisé (Fig. 2.2.20). La bande à 457 nm est attribuable à un transfert de charge entre le métal et le ligand, tandis que celle se produisant vers 280 nm est attribuable à un transfert de charge de type $\pi-\pi^*$ se produisant au niveau du pyrène. Les bandes situées aux alentours de 350 nm sont moins intéressantes que les précédentes puisqu'elles concernent des transitions de type $\pi-\pi^*$ se produisant au niveau des bipyridines qui ne participent pas à l'interaction avec des nanotubes de carbone.

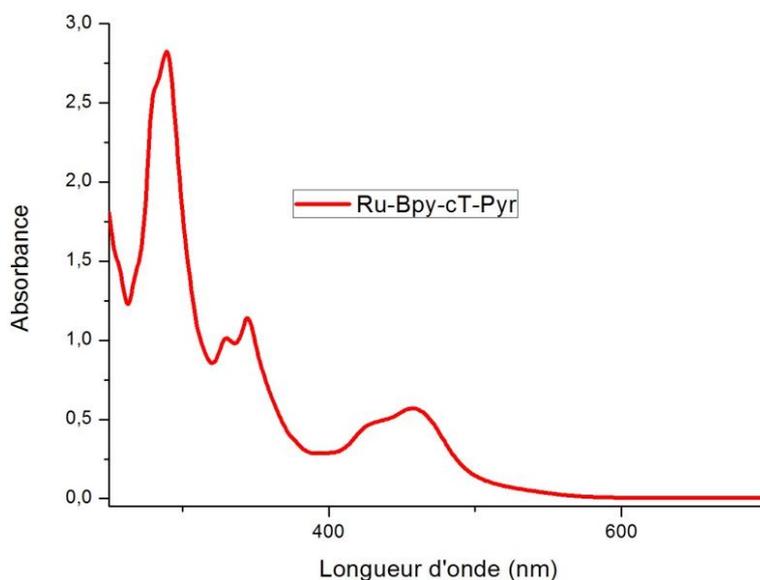


Figure 2.2.20 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$

Les spectres d'émission enregistrés à différentes longueurs d'ondes, ainsi que ceux obtenus pour diverses durées d'excitation montrent quant à eux que les bandes d'émission attribuables au pyrène et au Ru sont respectivement centrées à 450 et 625 nm, et que l'émission attribuée au pyrène possède un temps de vie très bref (non résolu et < 20 ns) alors que l'état excité généré pour le Ru a une durée de vie non négligeable (Fig. 2.2.21.a). Cette durée de vie brève pour le pyrène peut s'expliquer par l'existence d'un transfert d'énergie entre l'état excité de ce fragment moléculaire et l'état fondamental du fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_3$. Ceci prouve par ailleurs l'existence d'une connexion électronique entre les deux fragments. Ainsi, en excitant le complexe à 280 nm, la quasi-totalité de l'intensité lumineuse absorbée puis émise par le pyrène est directement réabsorbée par le $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ qui réémet à son tour

(Fig. 2.2.21.b). La durée de vie de l'état excité du fragment Ru(bpy)₃ a ensuite été déterminée en étudiant la cinétique de l'émission associée à ce transfert d'électron entre le ruthénium et les bipyridines pour différentes longueurs d'onde d'excitation (Fig. 2.2.21.c). Les spectres obtenus permettent deux observations : la durée de l'émission est indépendante de la longueur d'onde d'excitation et la durée de vie de l'état excité peut être approximée à 4.3 μs.

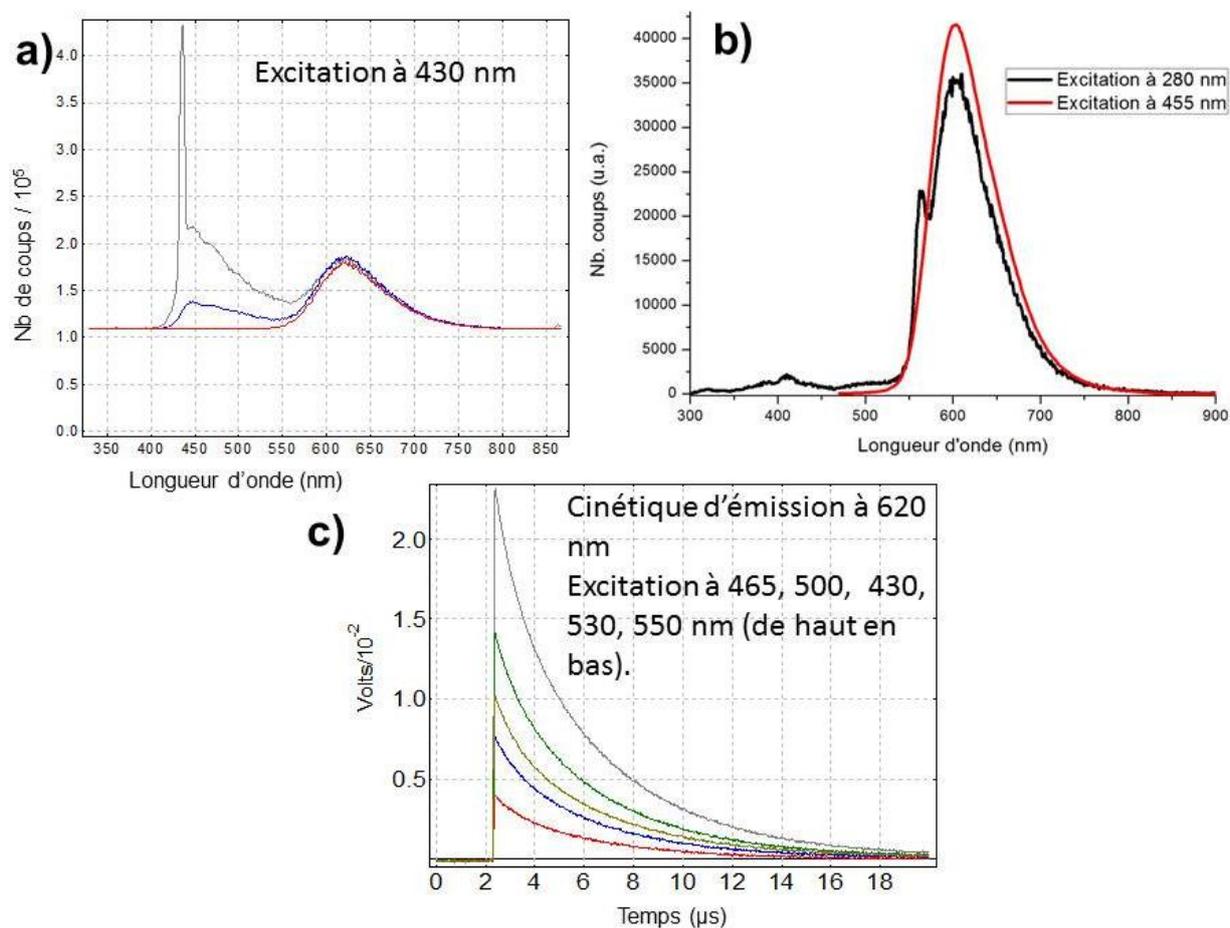


Figure 2.2.21: a) Spectres d'émission du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$ pour une excitation à 430 nm durant 10 (gris), 20 (bleu) et 50 ns (rouge), b) Spectres d'émission du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$ pour des excitations à 280 et 455 nm, c) cinétique d'émission à 620 nm pour plusieurs longueurs d'ondes d'excitation (de haut en bas : 465, 500, 430, 530, 550 nm).

Tout ceci rend le complexe extrêmement intéressant dans l'optique de sonder l'existence d'éventuels effets optoélectroniques importants, durables et réversibles lors de l'interaction du complexe Ru-Bpy-cT-Pyr avec les nanotubes de carbone. De plus, on s'aperçoit que le temps de vie de ce complexe est 7 fois supérieur à celui du complexe de

[Ru(bpy)₃²⁺] ce qui est prometteur quant à d'éventuelles application en photocatalyse (séparation spatiale de charge plus importante).

2.2.4 Polyoxométallate

2.2.4.1 Préambule

A la suite des travaux réalisés au sein du laboratoire mentionnés précédemment, où l'assemblage d'un POM de Fe₆ sur des nanotubes de carbone s'est révélé être un succès, nous nous sommes intéressés, en collaboration avec l'équipe du Pr. Mialane à l'interaction entre un autre type de POM et des nanotubes de carbone. Les raisons pour lesquelles il est possible d'assembler un POM sur un SWNT sont toujours sujettes à débat, et sont pour l'instant généralement attribuées à des effets électrostatiques.

Nous nous intéressons aux POM magnétiques pouvant à la fois se comporter comme des molécules aimants et s'assembler sur les nanotubes de carbone. L'objectif poursuivi concerne l'étude des propriétés magnétiques de molécules aimants isolées, grâce au dispositif nano-squid dont l'élément principal est un nanotube de carbone (1.3.3.3). Une stratégie particulière a alors été mise en avant : tirer profit de la possible fonctionnalisation covalente des POM pour leur attribuer des propriétés chimiques leur permettant de réaliser du π -stacking ou des interactions hydrophobes avec d'autres entités.

Afin de réussir à combiner ces propriétés, le parti pris a été de choisir un POM de l'équipe du Pr. Mialane: le Co₇-Alendronate. Celui-ci va être dérivé selon deux axes différents : l'ajout de naphthalène, comme potentiel générateur d'interactions de π -stacking sur les SWNT, et l'ajout de longues chaînes alkyles de type C₈H₁₇NH voir de chaînes plus longues.

La synthèse et les propriétés de ces composés vont maintenant être présentées.

2.2.4.2 Synthèse

Le protocole utilisé pour synthétiser le Co₇-Alendronate-Naphtalène est similaire à celui utilisé afin de synthétiser le Co₇-Alendronate, moyennant une étape préalable de simple

addition nucléophile sur le naphthaldéhyde suivie d'une réduction par NaBH_4 permettant d'obtenir le composé Alendronate-Naphtalène.

Protocole :

$\text{Rb}_8\text{Na}_6\{[(\text{PW}_9\text{O}_{34}\text{Co}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PC}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{PO}_3)]_2\text{Co}]\cdot 43\text{H}_2\text{O}$ (**Co₇-Ale-Napht**).

Dissoudre 600 mg de $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.5 mmol) dans 60 mL d'eau. Ajouter lentement 657 mg de **Ale-Napht** (1.7 mmol) et 2.4 g de $\text{Na}_9[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.85 mmol) à cette solution puis agiter pendant 1h à 80°C en ajustant au préalable le pH à 7.5 via l'ajout d'une solution de NaOH à 4M. Laisser refroidir à température ambiante et filtrer afin de récupérer le précipité formé. Ensuite, ajouter 600 mg de RbCl au filtrat et laisser évaporer lentement la solution. Des cristaux jaune-vert se forment au bout de trois jours et sont analysés par diffraction des rayons X ($\eta = 16\%$).

Analyse élémentaire (%) pour $\text{C}_{30}\text{H}_{122}\text{N}_2\text{Na}_6\text{Ni}_7\text{O}_{127}\text{P}_6\text{Rb}_8\text{W}_{18}$ (7270.7) : W 45.51 (45.07), Ni 5.65 (5.60), C 4.95 (4.81), H 1.69 (1.61), N 0.38 (0.38), P 2.55 (2.38), Na 1.89 (1.46), Rb 9.40 (9.31).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 1134(m), 1094(m), 1033(s), 1007(m), 950(w), 935(m), 876(m), 795(m), 704(s), 585(w), 481(w), 418(w).

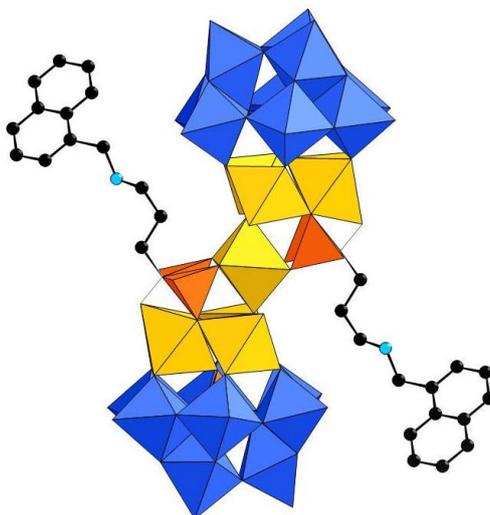


Figure 2.2.22: Schéma du POM Co₇-Ale-Napht

La synthèse du POM dérivé par des longues chaînes carbonées à la place des naphthalènes, le Co₇-Ale-NHC₈H₁₇ a elle aussi été réalisée mais les caractérisations spectroscopiques en solution ont montré qu'il n'est malheureusement pas apte à s'assembler

sur les nanotubes de carbone. Ceci peut être simplement associé au nombre insuffisant de carbones constituant ces chaînes. Concernant la fonctionnalisation du POM par des chaînes alkyles plus longues, quel que soit le protocole utilisé, nous nous sommes heurtés à des gros problèmes de solubilités et n'avons pas réussi à le synthétiser pour l'instant. Cependant, en raison des avantages potentiels liés à une interaction de type hydrophobe avec les nanotubes de carbone, cette voie continuera d'être explorée au sein de l'équipe du Pr. Mialane.

2.2.4.3 Propriétés du POM

Le spectre d'absorption du POM a été enregistré dans l'acétonitrile et est présenté en figure 2.2.23. On peut voir sur ce spectre qu'il n'y a pratiquement pas de différence liée à l'ajout du naphthalène entre le Co₇-Ale et le Co₇-Ale-Napht et que les deux complexes présentent dans le domaine du visible de faibles coefficients d'absorption molaire attribuables à des faibles transferts de charge au sein du POM. On recense trois bandes à 482, 515 et 546 nm.

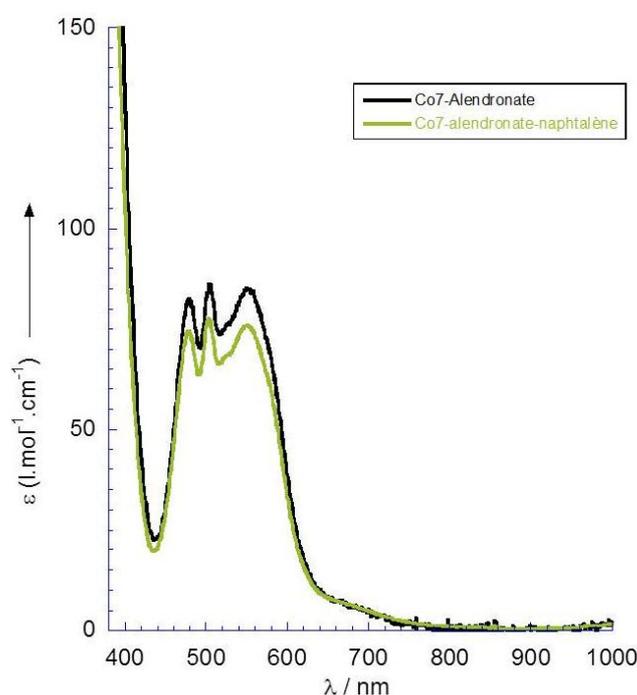


Figure 2.2.23 : Spectres d'absorption comparés du Co₇-Alendronate (noir) et du Co₇-Alendronate-Naphtalène (vert).

Les coefficients d'absorption molaires de celles-ci semblent trop peu importants pour espérer créer ou apercevoir des couplages de type optoélectronique avec les nanotubes de

carbone. Cependant, ces spectres pourront peut-être s'avérer utiles afin de déterminer s'il existe une interaction entre le POM et les SWNT à l'aide des méthodes développées dans le chapitre 3.

Les propriétés redox du POM ont également été étudiées par voltampérométrie cyclique dans un milieu à pH = 7. Pour des potentiels négatifs par rapport à l'ECS, la réduction des centres W^{VI} se traduit par deux vagues à -1.080 et -1.135V et correspond à 4 électrons transférés. La forte charge négative du POM ne semble pas gêner le processus de réduction (2.2.24). Pour les potentiels positifs, une vague irréversible d'oxydation apparaît à 0.950 V correspondant à l'oxydation des Co^{II} .

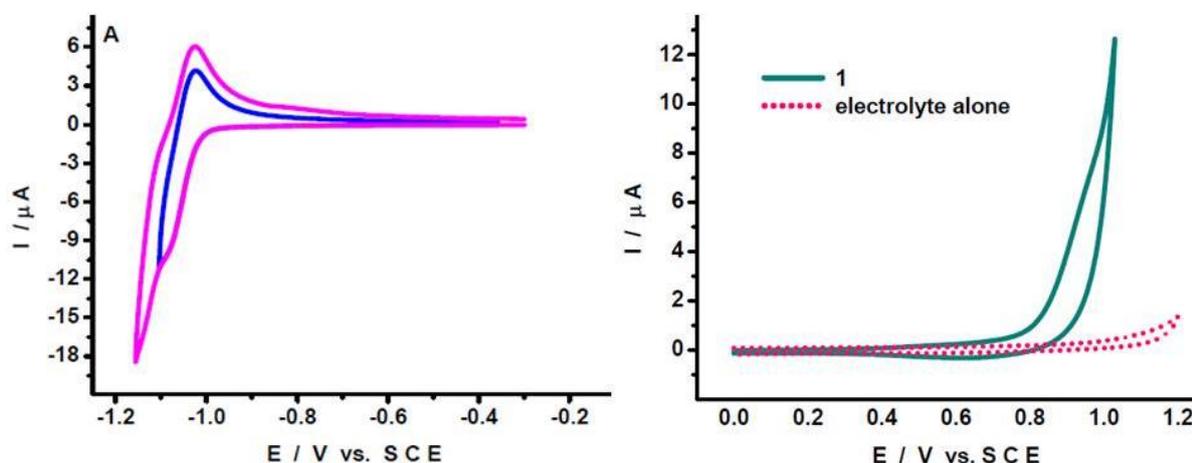


Figure 2.2.24 : Voltampérogrammes du Co_7 -Ale-Napht à 2.10^{-4} mol.L⁻¹ dans un milieu à pH 7. A gauche, vagues de réduction pour des potentiels négatifs / ECS pour deux vitesses de balayage différentes. A droite, vague d'oxydation pour des potentiels positifs / ECS (cyan) et référence (rose).

Ces mesures montrent que le POM synthétisé est une espèce extrêmement réactive vis-à-vis d'éventuelles oxydations / réductions, et, couplées aux mesures UV-Visible, elles permettent de constater que cette espèce est stable en solution. Etant donné le nombre important d'états d'oxydation associés à ce POM, il est possible d'imaginer que l'interaction avec des nanotubes de carbone pourrait provoquer des modifications des degrés d'oxydation des métaux de l'édifice moléculaire suite à des phénomènes électroniques tels que des transferts de charge.

Les dernières propriétés du POM à avoir été étudiées sont ses propriétés magnétiques. Des mesures de susceptibilité magnétique à 1000 Oe ont été réalisées pour le Co_7 -Ale-Napht sous forme de poudre (Fig. 2.2.25).

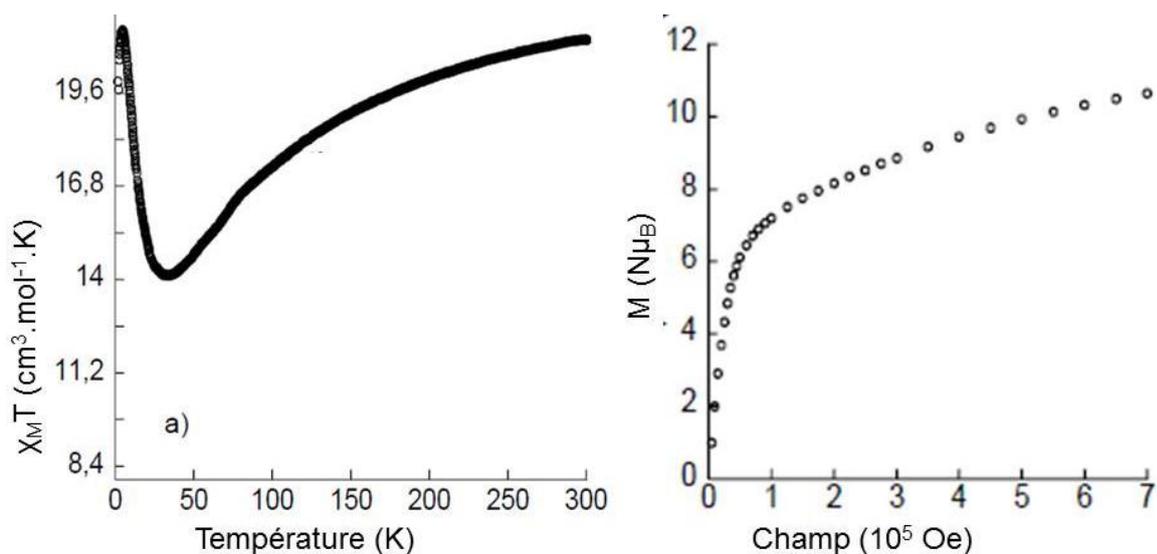


Figure 2.2.25 : Courbes représentant la variation de $\chi_M T$ en fonction de T (à gauche) et de M en fonction du champ (à droite) pour le Co₇-Ale-Napht.

La valeur de $\chi_M T$ commence par diminuer avec la température jusqu'à 32K (14,1 emu.K.mol⁻¹) ou elle atteint un minimum avant de réaugmenter jusqu'à atteindre un maximum pour 5K (21,5 emu.K.mol⁻¹) et de finalement diminuer à nouveau jusqu'à la valeur de 19,6 emu.K.mol⁻¹ à 1,8K. La première diminution est due à un effet de couplage spin-orbite des ions Co^{II} tandis que la deuxième (en dessous de 5K) est attribuée à l'anisotropie magnétique du composé. L'augmentation de $\chi_M T$ (à T < 32K) indique quant à elle la présence d'interactions ferromagnétiques entre les ions Co^{II}. La courbe représentant la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué a également été enregistrée pour une température de 1,8K et montre que cette dernière tend vers la valeur de 11.5 μ_B pour des champs magnétiques élevés. Ceci, additionné à un raisonnement poussé, a conduit le groupe du Pr. Mialane à faire l'hypothèse selon laquelle la valeur maximale de $\chi_M T$ de 21,5 emu.K.mol⁻¹ observée à 5K correspond à une situation où les 7 atomes de cobalt sont en interaction ferromagnétique.

Des études de la variation d'aimantation en fonction du champ ont été réalisées sur des monocristaux du POM à l'aide d'un arrangement de micro-SQUID. On observe une hystérésis pour des basses températures (Fig. 2.2.26.a).

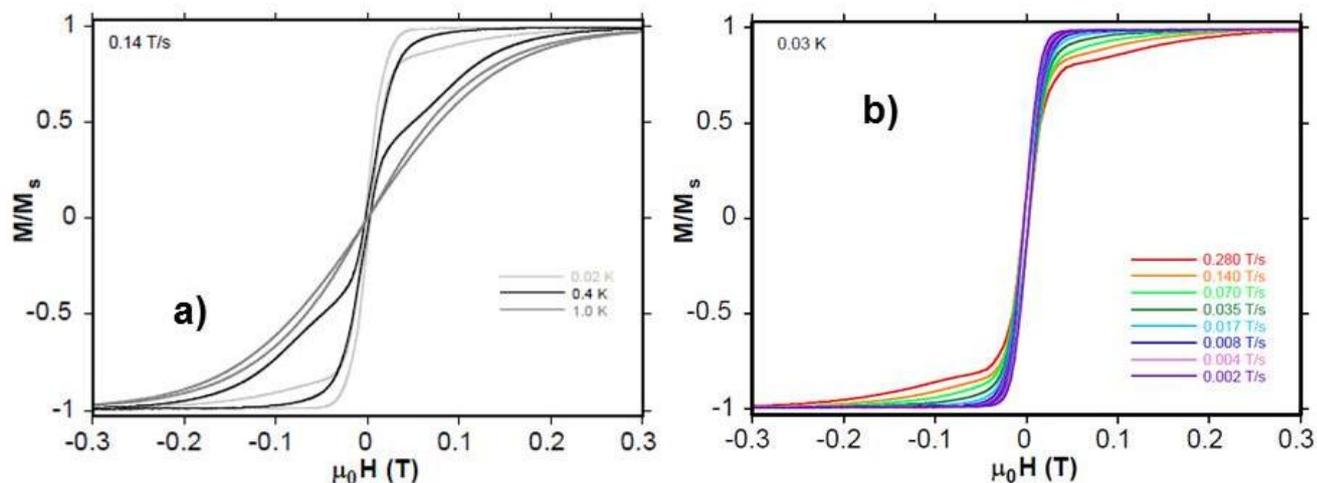


Figure 2.2.26 : Courbes représentant la variation d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué a) pour trois températures (1 K, 0.4 K, 0.02 K), b) pour plusieurs vitesses de balayage.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ sont réalisées sur un monocristal orienté avec son axe de facile aimantation parallèle au champ magnétique appliqué. Ces mesures montrent la présence d'un très faible champ coercitif à $T = 0.4\text{K}$ en champ nul (Fig. 2.2.26.b). De plus un champ coercitif dépendant du champ apparaît, montrant un comportement de blocage de l'aimantation induit par le champ magnétique. La quasi-absence de blocage en champ nul peut donc être attribuée à la présence d'un effet tunnel de l'aimantation. Ce type de comportement est intéressant car l'assemblage des molécules de Co_7 sur les nanotubes permettrait leur isolation et donc la restauration du blocage en champ nul. L'étude de l'assemblage de ce potentiel SMM sur les SWNT sera donc réalisée dans les chapitres suivants, à la fois dans l'optique d'isoler ces POM et dans celle d'obtenir un couplage magnéto-électronique.

2.3 CONCLUSION

Un large panel de molécules aux propriétés diverses a été synthétisé. Ainsi des molécules diamagnétiques, paramagnétiques, et éventuellement molécules aimants ont été créées, ce qui pourrait permettre à terme d'étudier un couplage spin-courant (interaction d'échange ou dipolaire) lors de l'assemblage de ces composés sur des nanotubes de carbone. Des molécules aux propriétés optiques intéressantes ont également été synthétisées,

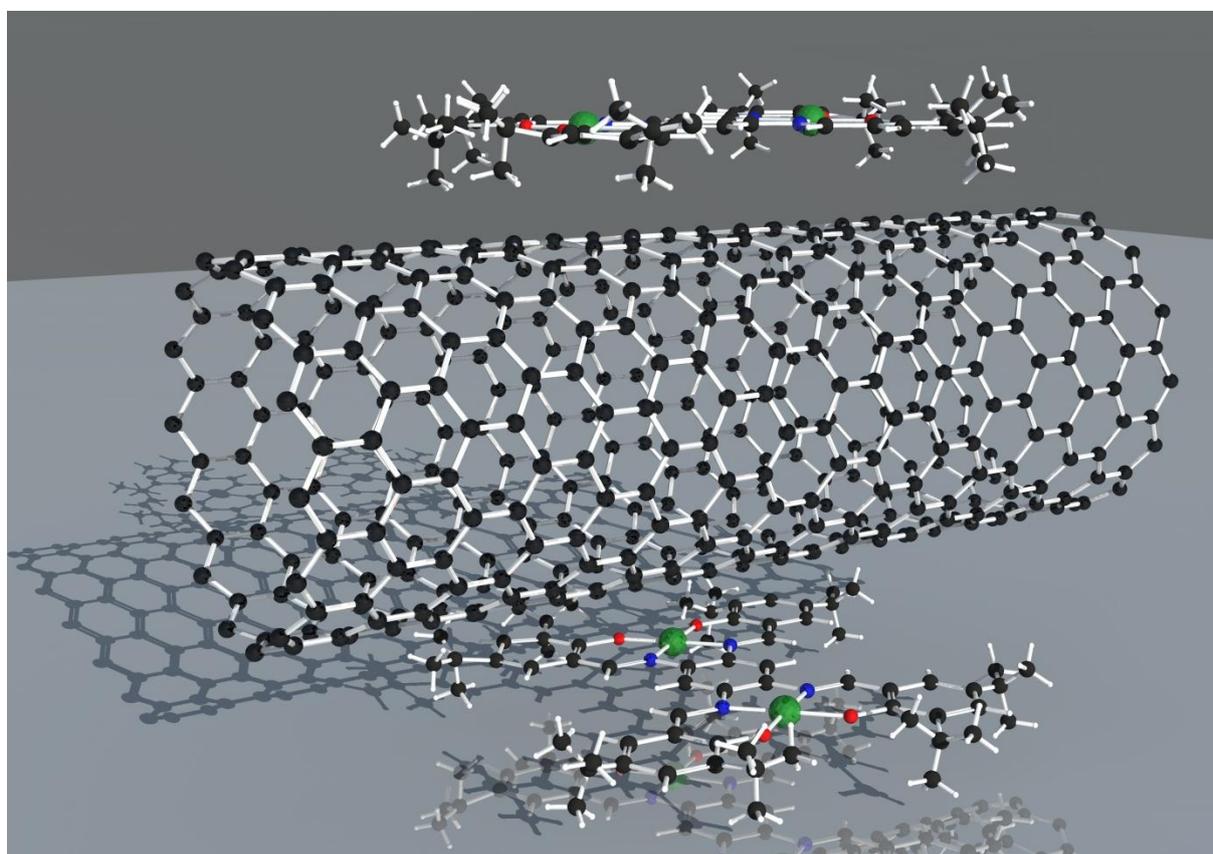
notamment le complexe de Ru, ouvrant cette fois ci la porte à un éventuel couplage optoélectronique lors de l'interaction entre le flux de porteurs de charge circulant au sein d'un nanotube de carbone et la séparation de charge photoinduite au sein du composé par une lumière se situant dans le visible. Il est même possible d'aller jusqu'à envisager l'élaboration d'une photopile avec des applications directes en photocatalyse.

Bien sûr, toutes ces observations/applications ne seront réalisables que dans le cas où nos hypothèses selon lesquelles l'ensemble des molécules synthétisées peuvent être assemblées sur les nanotubes de carbone seraient vérifiées. Nous allons maintenant voir dans le chapitre suivant quelles sont les stratégies qui ont été efficaces (hydrophobe / π -stacking) et quelles sont les molécules qui ont effectivement une interaction significative et peuvent alors être étudiées dans le cadre d'un couplage opto ou magnéto-électronique avec les nanotubes de carbone.

- [1] T. Katsuki, *Coordin Chem Rev* **1995**, *140*, 189.
- [2] E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem Rev* **2005**, *105*, 1563.
- [3] E. N. Jacobsen, *Accounts Chem Res* **2000**, *33*, 421.
- [4] K. Chichak, U. Jacquemard, N. R. Branda, *Eur J Inorg Chem* **2002**, 357.
- [5] A. W. Kleij, M. Kuil, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Inorg Chim Acta* **2006**, *359*, 1807.
- [6] A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Chem-Eur J* **2005**, *11*, 4743.
- [7] X. Ottenwaelder, **2001**.
- [8] T. Glaser, M. Gerenkamp, R. Frohlich, *Angew Chem Int Edit* **2002**, *41*, 3823.
- [9] T. Glaser, M. Heidemeier, T. Lugger, *Dalton T* **2003**, 2381.
- [10] T. Glaser, M. Heidemeler, R. Frohlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill, *Inorg Chem* **2005**, *44*, 5467.
- [11] A. J. Gallant, M. J. MacLachlan, *Angew Chem Int Edit* **2003**, *42*, 5307.
- [12] W. H. Xie, M. J. Heeg, P. G. Wang, *Inorg Chem* **1999**, *38*, 2541.
- [13] X. P. Yang, R. A. Jones, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 7686.
- [14] S. Akine, S. Sunaga, T. Taniguchi, H. Miyazaki, T. Nabeshima, *Inorg Chem* **2007**, *46*, 2959.
- [15] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Angew Chem Int Edit* **2002**, *41*, 4670.
- [16] A. J. Gallant, J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg Chem* **2006**, *45*, 5248.
- [17] A. J. Gallant, J. K. H. Hui, F. E. Zahariev, Y. A. Wang, M. J. MacLachlan, *J Org Chem* **2005**, *70*, 7936.
- [18] I. A. Setyawati, S. Liu, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg Chem* **2000**, *39*, 496.
- [19] C. T. L. Ma, M. J. MacLachlan, *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 4178.
- [20] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J. P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Nat Mater* **2011**, *10*, 502.
- [21] H. Y. Chen, R. D. Archer, *Inorg Chem* **1994**, *33*, 5195.
- [22] J. P. Costes, A. Dupuis, J. P. Laurent, *Inorg Chim Acta* **1998**, *268*, 125.
- [23] J. P. Costes, J. P. Laussac, F. Nicodeme, *J Chem Soc Dalton* **2002**, 2731.
- [24] J. Berzélius, *Pogg. Ann* **1826**, *6*, 369.
- [25] M. A. Pope M.T., *Kluwer academic publishers* **1994**.
- [26] J. G. Liu, F. Ortega, P. Sethuraman, D. E. Katsoulis, C. E. Costello, M. T. Pope, *J Chem Soc Dalton* **1992**, 1901.

- [27] M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, C. Marti-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 3467.
- [28] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, A. Gaita-Arino, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 8874.
- [29] J. D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. Mbomekalle, J. Marrot, F. Secheresse, E. Riviere, G. Rogez, W. Wernsdorfer, *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48*, 3077.
- [30] M. Ibrahim, Y. H. Lan, B. S. Bassil, Y. X. Xiang, A. Suchopar, A. K. Powell, U. Kortz, *Angew Chem Int Edit* **2011**, *50*, 4708.
- [31] C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y. F. Song, D. L. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kogerler, E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew Chem Int Edit* **2008**, *47*, 5609.
- [32] C. Ritchie, M. Speldrich, R. W. Gable, L. Sorace, P. Kogerler, C. Boskovic, *Inorg Chem* **2011**, *50*, 7004.
- [33] X. K. Fang, P. Kogerler, M. Speldrich, H. Schilder, M. Luban, *Chem Commun* **2012**, *48*, 1218.
- [34] L. Chen, L. Wang, X. F. Gao, S. Nagase, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, D. L. Jiang, *Chem Commun* **2009**, 3119.
- [35] A. D. Becke, *J Chem Phys* **1993**, *98*, 5648.
- [36] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J Chem Phys* **1994**, *100*, 5829.
- [37] G. S. Zheng, M. Lundberg, J. Jakowski, T. Vreven, M. J. Frisch, K. Morokuma, *Int J Quantum Chem* **2009**, *109*, 1841.
- [38] A. Baron, C. Herrero, A. Quaranta, M. F. Charlot, W. Leibl, B. Vauzeilles, A. Aukauloo, *Chem Commun* **2011**, *47*, 11011.
- [39] a) C. Herrero, A. Quaranta, W. Leibl, A. W. Rutherford, A. Aukauloo, *Energ Environ Sci* **2011**, *4*, 2353.
b) P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etievant, *Int J Hydrogen Energ* **2011**, *36*, 4134.
- [40] a) D.M. Klassen, G.A. Crosby, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1498
b) V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London, **1970**.
c) V. Balzani, G. Bergamini, F. Marchioni, P. Ceroni, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 1254-1266.

Chapitre troisième :
ASSEMBLAGE DES COMPLEXES SUR
NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROUI



La littérature foisonne d'articles concernant la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone (voir 1.1.6) ; en se basant sur les travaux déjà réalisés, nous avons développé nos propres stratégies d'élaboration de complexes susceptibles de s'assembler sur les parois des SWNT. Il est important de noter que la majeure partie des travaux existant est basée sur l'étude des propriétés optiques et électroniques des nanotubes en solution. Nous allons dans ce chapitre expliciter les méthodes employées afin d'assembler les complexes synthétisés au chapitre 2 sur les nanotubes de carbone ainsi que les techniques spectroscopiques qui ont été employées pour sonder l'existence d'une interaction complexe-SWNT. L'évolution des propriétés électroniques des complexes suite à l'assemblage sera présentée et explicitée. Dans certains cas, des calculs DFT ont été réalisés pour étayer nos hypothèses. Les techniques de transport électronique permettant de sonder ces mêmes interactions seront quant à elles développées au chapitre suivant, consacré notamment à l'élaboration et l'utilisation de CNFET.

3.1 METHODES EMPLOYEES ET CARACTERISATIONS

Afin d'assembler les complexes synthétisés au chapitre 2 sur les nanotubes de carbone, nous nous sommes concentrés sur deux techniques réalisées en solution. La première, classique, consiste à mettre les deux entités en présence dans un solvant adapté et à les soumettre à des ultrasons. La deuxième, un peu plus subtile, consiste à utiliser la différence de solubilité des complexes dans un mélange biphasique de solvants afin de maximiser l'interaction complexe-SWNT.

Une fois ces assemblages réalisés, diverses méthodes expérimentales de type spectroscopique ont été employées afin de les caractériser. En effet, déterminer les valeurs des énergies mises en jeu lors des transitions entre différents niveaux énergétiques du complexe ou des bandes des nanotubes est un moyen extrêmement sensible permettant de sonder l'éventuelle modification induite par l'interaction entre les deux espèces. On notera qu'à chaque fois, des mesures (non présentées dans le cadre de cet ouvrage dans un souci d'allègement de l'exposé) ont été réalisées pour confirmer que l'intégrité des complexes considérés était conservée après les multiples traitements nécessaires à l'assemblage et aux caractérisations (mesure de l'absorbance d'une solution de complexes avant et après traitements aux ultrasons notamment).

Nous allons donc dans cette partie présenter les deux techniques d'assemblage ainsi que les trois techniques optiques qui ont été utilisées au cours de nos travaux.

3.1.1 Techniques d'assemblage en solution

3.1.1.1 Assemblage classique

L'assemblage classique consiste à introduire en solution à la fois les nanotubes de carbone et les complexes désirés, puis à les soumettre à des ultrasons afin qu'il se fasse de la meilleure manière possible. Ce faisant, il est nécessaire de contrôler deux facteurs essentiels : l'intensité des ultrasons utilisés et le solvant.

Le rôle des ultrasons est déterminant. En effet, en solution et sous forme solide, les nanotubes ont tendance à s'agréger sous la forme de fagots, via des interactions de type van der Waals existant entre les parois apolaires des différents nanotubes. Ainsi, dans la plupart des solvants, les interactions permettant la solubilisation des SWNT mettent en jeu des énergies plus faibles que celles engagées dans l'agrégation des nanotubes de carbone. L'utilisation d'ultrasons permet alors, grâce à l'énergie qu'ils déploient dans le système et aux vibrations qu'ils induisent à l'échelle des nanotubes de carbone, de rompre ces fagots de SWNT et d'individualiser les tubes. Cependant, les forces impliquées dans la formation de ces fagots sont telles que si les conditions utilisées ne permettent pas la séparation à terme des nanotubes, ceux-ci ont tendance à se réassembler sous la forme d'amas de nanotubes. Il n'est dans ce cas pas possible d'assembler de manière efficace d'autres molécules sur la surface des nanotubes de carbone. Les conditions expérimentales jouent donc un rôle très important dans l'obtention de nanotubes individualisés, notamment via l'intervention du solvant comme il sera expliqué ci-dessous. Une précaution supplémentaire est à prendre au niveau de l'utilisation des ultrasons. Une puissance trop importante et une durée trop longue introduisent de nombreux défauts structuraux sur les nanotubes de carbone, ce qui conduit à les sectionner. Un échantillon de nanotubes courts et possédant des défauts de surface peut alors être obtenu, ce qui rend encore plus difficile la fonctionnalisation par d'autres molécules, celle-ci étant bien entendu favorisée pour les nanotubes longs présentant une plus grande surface d'adsorption « lisse ».

Le choix du solvant doit aussi être judicieux, puisqu'il faut trouver un solvant qui possède à la fois une forte interaction vis-à-vis des nanotubes de carbone afin de permettre leur solubilisation et de les empêcher de se réagréger une fois les ultrasons arrêtés, et qui solubilise aussi parfaitement les complexes synthétisés. Concernant les solvants susceptibles de solubiliser les nanotubes de carbone, on recense de manière générale ceux de type amides, très polaires et composés de molécules de masse molaire relativement faible tels que le

diméthylformamide (DMF) ou la N-méthylpyrrolidone (NMP). Des suspensions relativement stables contenant des nanotubes individualisés ont ainsi été obtenues par de nombreux groupes^[1, 2] qui ont spécifiquement étudié l'effet de divers solvants sur la solubilisation des SWNT. Malheureusement, les molécules susceptibles de s'assembler de façon non-covalente sur les nanotubes de carbone le font généralement par π -stacking ou par des interactions hydrophobes, ce qui suppose qu'elles sont plutôt solubles dans des solvants peu polaires. Il convient alors de mélanger de façon adéquate deux solvants miscibles de manière à obtenir la meilleure adéquation individualisation des SWNT / solubilisation des complexes. L'efficacité de l'interaction en est alors diminuée, et au final, dans le cas d'un assemblage dit « classique », la couverture de la surface des nanotubes par les molécules est loin d'être optimale, de même que la quantité de nanotubes effectivement solubilisés et fonctionnalisés.

Le choix du solvant et l'utilisation d'ultrasons sont donc réellement importants pour l'obtention d'assemblages de complexes inorganiques sur les nanotubes de carbone, mais comme il a été mentionné cette méthode n'est pas d'une efficacité sans faille. Afin d'étudier les propriétés des adduits complexes-SWNT, les solutions sont généralement filtrées après avoir été soumises aux ultrasons, générant ainsi des amas de nanotubes sur lesquels sont disposés des molécules éparses (Fig. 3.1.1) puis analysées par des techniques de spectroscopie sur solide telles que la spectroscopie Raman^[3-6] ou la résonance paramagnétique électronique (RPE)^[7, 8].

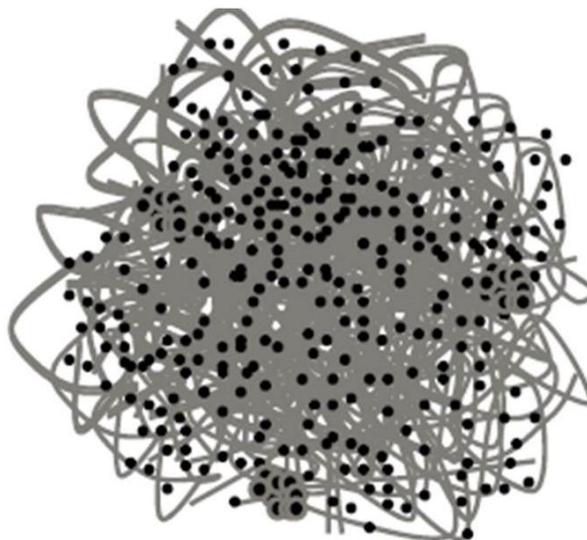


Figure 3.1.1 : Schéma représentant l'amas de nanotubes obtenu après mise en solution de SWNT et de molécules soumis aux ultrasons et filtrés, sur lequel une faible quantité de molécules a pu être greffée. Des mesures à l'état solide telles que la spectroscopie Raman ou la RPE pourront être effectuées sur cet échantillon solide.

3.1.1.2 Assemblage par l'utilisation de micelles

Les surfactants sont très connus dans le milieu des nanotubes de carbone puisqu'en 2000^[9, 10], il a été découvert que ces molécules amphiphiles permettaient la solubilisation de manière totalement individuelle des SWNT en solution aqueuse. Les queues apolaires des surfactants s'enroulent par interaction hydrophobe autour des parois des nanotubes et leur tête polaire permet la solubilisation dans l'eau. Ainsi, lors de l'utilisation d'ultrasons, la formation de micelles va permettre l'encapsulation des nanotubes et les empêcher de s'agréger à nouveau : on obtient une suspension de SWNT. Cette découverte a été fondamentale puisqu'elle a permis d'utiliser les spectroscopies optiques d'absorption et d'émission afin de caractériser les différents types (n,m) de nanotubes présents dans un échantillon et d'attribuer à chacun de ces derniers une signature spectrale unique.

En se basant sur ces résultats, l'équipe de Lauret^[11, 12] au LPQM a élaboré une méthode ingénieuse permettant à la fois d'obtenir l'individualisation complète des nanotubes de carbone en solution et de favoriser les interactions non-covalentes entre les nanotubes et des molécules peu polaires, jusqu'à obtenir un taux de recouvrement de la surface des nanotubes par les molécules quasi-entier (Fig. 3.1.2)

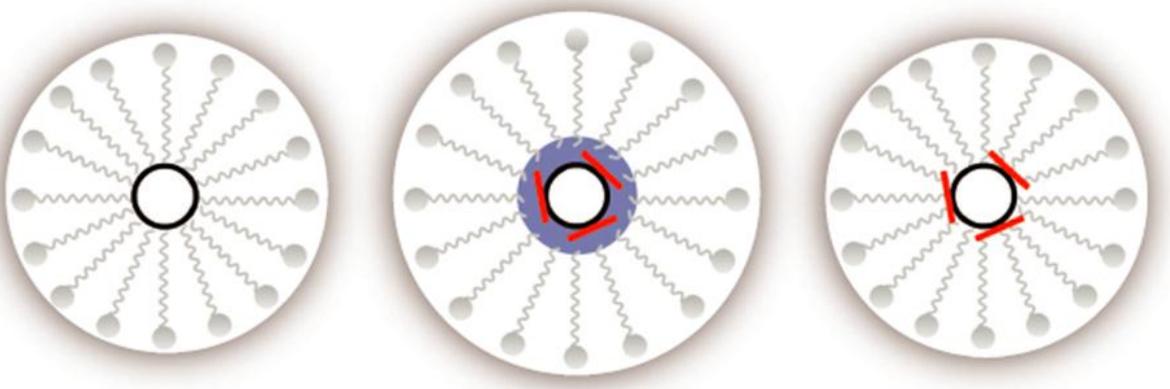


Figure 3.1.2 : Schéma^[12] représentant a) un nanotube vu le long de son axe (cercle noir) encapsulé au sein des queues apolaires d'un surfactant, les têtes polaires pointant vers l'extérieur, b) le même nanotube fonctionnalisé par des molécules (traits rouges) autour desquelles il reste un peu de solvant (disque bleu), c) le nanotube fonctionnalisé et encapsulé au sein des micelles après évaporation du solvant.

La méthode, conduisant par ailleurs à des solutions extrêmement stables dans le temps, consiste à utiliser un mélange biphasique de type (eau + surfactant) / solvant apolaire ou peu polaire. Les nanotubes de carbone, une fois soumis à des ultrasons, sont solubles dans le

mélange eau + surfactant tandis que les molécules à utiliser pour fonctionnaliser les SWNT sont solubles dans le solvant peu polaire. Le choix du solvant est important : il doit absolument être plus volatil que l'eau et de préférence non-miscible avec celle-ci. Après avoir réalisé deux solutions distinctes nanotubes (eau + surfactant) et molécules (solvant peu polaire), celles-ci sont mélangées et soumises à des ultrasons pendant une durée assez longue (typiquement 2h). Pendant ce temps, le solvant peu polaire va soit migrer peu à peu vers l'environnement apolaire que constitue l'intérieur des micelles, entraînant un peu de molécules avec lui, puis s'évaporer, laissant ainsi les molécules à l'intérieur des micelles libres de s'assembler sur les SWNT ; soit, étant plus volatil que l'eau, s'évaporer peu à peu, forçant ainsi les molécules à migrer progressivement vers le seul environnement peu polaire restant dans le mélange : l'intérieur des micelles. Ainsi, les deux composés se retrouvent confinés dans un environnement jouant le rôle de cage, ce qui favorise grandement la création d'interactions non-covalentes entre les deux entités. De plus, dans le cas de solvants très volatils comme le dichlorométhane (DCM), l'évaporation est suffisamment rapide pour qu'à l'issue de la période durant laquelle l'échantillon est soumis aux ultrasons, le maximum de molécules ait migré à l'intérieur des micelles (entraînées par le solvant ou par évaporation du solvant), conduisant ainsi à un recouvrement quasi-intégral de la surface du nanotube.

Au-delà de l'avantage que représente la très bonne couverture de la surface des nanotubes dans cette méthode, il est nécessaire de signaler un autre avantage, ainsi qu'un inconvénient. L'avantage par rapport à la méthode précédente est inhérent à l'utilisation de surfactants qui rendent possible l'obtention de nanotubes de carbones individualisés, c'est-à-dire sans interaction les uns avec les autres. Il est donc possible de réaliser des mesures de spectroscopie optique de type absorption et émission sur ces échantillons. En effet, comme cela a été présenté en 1.1.4, lorsque les nanotubes ne sont pas individualisés et forment des fagots, ceux de types semi-conducteurs sont en contact avec des nanotubes métalliques qui inhibent par transfert d'énergie l'émission des premiers. L'inconvénient est dû, lui aussi, à l'utilisation de ces surfactants. Une fois les échantillons réalisés, il est certes possible de les analyser par absorption et par photoluminescence, mais il est en revanche impossible d'en utiliser la partie intéressante, à savoir l'adduit SWNT-molécule, pour des manipulations ultérieures, puisqu'il est impossible de se débarrasser totalement du surfactant sans altérer l'assemblage. En effet, que ce soit en rinçant ou en brûlant les échantillons, la qualité des adduits résiduels est pauvre et peu sujette à des analyses complémentaires de type imagerie, utilisation sur des systèmes électriques, etc.

3.1.2 Techniques de caractérisation expérimentale

Comme il a été mentionné au 3.1, quatre techniques expérimentales dont deux complémentaires (absorption/émission) ont été utilisées afin d'étudier l'existence d'une interaction non-covalente entre le nanotube de carbone et nos complexes générée par deux méthodes d'assemblage différentes. Ces techniques vont faire ici l'objet d'une brève présentation, notamment au niveau de l'appareillage précis employé pour les mesures présentées dans nos travaux.

3.1.2.1 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de mesure spectroscopique locale sous champ magnétique analogue à la RMN qui permet d'obtenir des informations concernant la nature des espèces magnétiques (paramagnétiques en général mais aussi ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou encore antiferromagnétiques) en présence, ainsi que des informations sur leurs concentrations et les interactions magnétiques existant entre elles.

La RPE repose sur l'effet Zeeman que l'on peut décrire simplement de la façon suivante. Lorsqu'un échantillon d'une molécule possédant un spin électronique S est soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur \vec{B} , les niveaux d'énergie initialement dégénérés associés au moment de spin S se séparent en $(2S + 1)$ états ($M_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Cette séparation des niveaux est d'autant plus grande que B est intense (Fig. 3.1.3). Cette levée de dégénérescence d'états de spin électronique est analogue à la levée de dégénérescence d'états de spin nucléaire observée RMN. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $M_S g \mu_B B$, où g est le facteur de Landé pour un électron libre. Ensuite, sous l'effet d'un second champ magnétique (associé à une fréquence ν) d'amplitude plus faible et dont la direction est perpendiculaire à celle du précédent, une transition énergétique entre les niveaux peut être observée si la condition de résonance $h\nu = g\mu_B B$ (cas $S = 1/2$) est vérifiée. En RPE, on a l'habitude de tracer la dérivée de l'absorption observable.

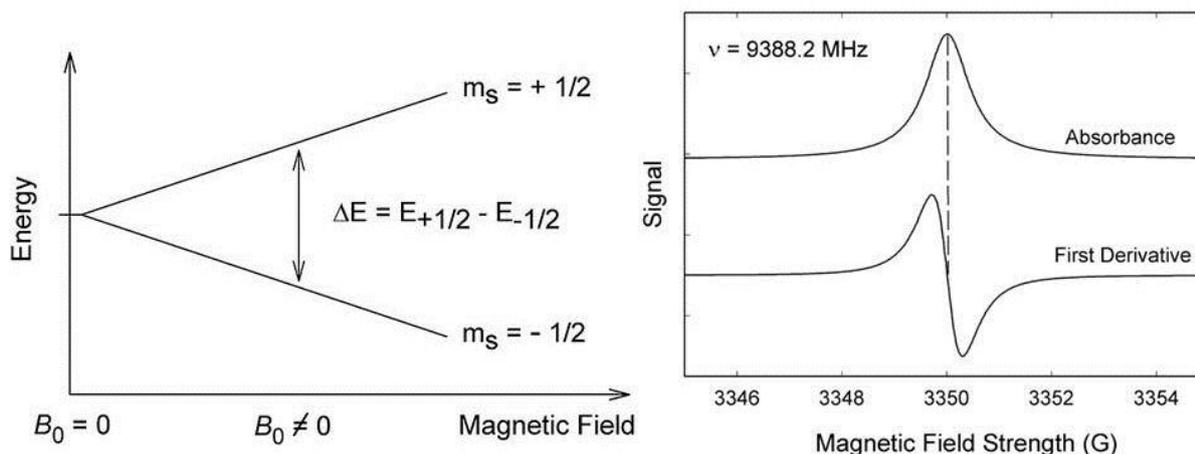


Figure 3.1.3 : Schéma de la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques d'un complexe paramagnétique de spin $S = \frac{1}{2}$ sous l'effet d'un champ magnétique B_0 (à gauche) et allure d'un signal RPE obtenu à fréquence fixe en faisant varier le champ magnétique externe (à droite).

En réalité l'effet Zeeman n'est pas le seul effet intervenant et d'autres effets peuvent également être responsables de la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques de l'entité étudiée. L'hamiltonien associé à l'application d'un champ magnétique s'écrit sous la forme générale :

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \hat{g} \vec{B}_0 + \vec{S} \hat{D} \vec{S} + \sum_{k=1}^n \vec{S} \hat{A}_k \vec{I}_k$$

Où le premier terme représente l'effet Zeeman, g étant un tenseur contenant toute l'information sur l'environnement électronique de l'électron célibataire, le second est le terme de levée de dégénérescence en champ nul (pour $S > 1/2$) et le dernier terme représente le couplage hyperfin entre l'électron et les noyaux à spin non-nul qui l'entourent ($2n+1$ transitions supplémentaires pour un spin nucléaire de valeur n). Il faudrait pour être exhaustif rajouter les termes de couplage dipolaire et quadrupolaire, ainsi que le terme Zeeman nucléaire.

Chaque signal enregistré est caractéristique de l'élément magnétique en présence et des interactions ressenties par cet élément. Cependant, les signaux sont assez complexes et leur interprétation nécessite en général des calculs. Globalement on peut tirer trois informations importantes d'un spectre RPE : (i) la valeur du champ de résonance informe sur la valeur du facteur g de l'ion magnétique en question, (ii) l'aire en dessous de la courbe d'absorption informe, entre autres, sur le nombre de spins présents et (iii) la largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption informe sur les interactions auxquelles les spins sont soumis. Le nombre

de signaux peut renseigner l'observateur sur le nombre de sites ou sur l'existence d'interactions hyperfines avec un ou plusieurs spins nucléaires.

Les spectres réalisés au cours de nos travaux ont été enregistrés aux fréquences correspondant aux bandes X ($h\nu = 0.3 \text{ cm}^{-1}$) et Q ($h\nu = 11 \text{ cm}^{-1}$) sur des échantillons solides ou en solutions gelées. Ceci permet de bloquer les orientations des moments magnétiques des molécules, qui seraient aléatoires en solution liquide, et permet donc d'avoir des informations sur l'anisotropie de ces moments magnétiques. Les échantillons ont quant à eux été préparés d'une manière particulière selon deux étapes distinctes : la purification des nanotubes de carbone et l'assemblage des complexes sur ces derniers.

Les nanotubes synthétisés utilisés pour les mesures RPE (HiPCO) présentent de nombreuses impuretés sous la forme de particules de fer (catalyseur) encapsulées dans des coques de carbone. Celles-ci possèdent un fort signal magnétique qu'il est nécessaire d'éliminer de la manière la plus totale afin qu'il ne puisse pas perturber celui des complexes étudiés. La première étape consiste donc en une succession de chauffage des nanotubes sous balayage d'air humide dans un four tubulaire et de piégeage des particules de Fer résiduelles via l'utilisation d'acide chlorhydrique afin d'en extraire la majeure partie. Le travail d'élaboration de la méthode de purification de ces échantillons de SWNT de type HiPCO a été réalisé par Gaëlle Charron au laboratoire durant sa thèse^[13, 14]. Nous nous contenterons donc ici d'une brève description de cette méthode et de son application à nos échantillons.

La succession de chauffages sous air humide en question a lieu aux différentes températures indiquées dans le tableau 3.1 ci-dessous.

Etape	Température [°C]	Durée [min]
1	250	60
2	250	60
3	300	60
4	300	60
5	350	60
6	350	60
7	400	60
8	400	60
9	450	60
10	450	60
11	470	60
12	490	60

Tableau 3.1 : Températures et durées des différentes étapes de purification des nanotubes de carbone HiPCO par oxydation sous air humide.

Elle a pour but de casser petit à petit les coques multi-couches de carbone amorphe enrobant les particules de fer (les coques les plus résistantes n'étant cassées qu'aux températures les plus élevées). Après chacun de ces recuits, les échantillons de SWNT sont mis en suspension dans de l'acide chlorhydrique concentré (37%) et soumis pendant 40 mn à des ultrasons à la température fixée de 11°C. Cette solution est ensuite filtrée sur une membrane en PTFE (polytétrafluoroéthylène) et les nanotubes récupérés sont séchés afin d'être utilisés dans l'étape suivante tandis que le filtrat est analysé par spectroscopie UV-Visible afin de remonter à la quantité de fer extraite (à l'aide de la quantité du complexe FeCl_4^- obtenue lors de l'étape avec HCl). A la suite de ces cycles, des étapes finales de reflux de l'échantillon à la soude et de recuit à 800°, permettant d'éliminer tous les défauts de surface créés par le processus de purification à l'acide, sont réalisées afin d'obtenir des nanotubes les plus purs possible.

Les résultats obtenus concernant la masse de fer extraite de notre échantillon de départ de 88,3 mg de nanotubes HiPCO après chaque étape sont présentés dans le tableau 3.2.

Numéro échantillon	Volume filtrat [L]	Absorbance	Concentration en FeCl_4^- [Mol.L ⁻¹]	masse de fer extraite [g]
1	0.05	0.81	6.06×10^{-4}	1.83×10^{-3}
2	0.05	0.62	5.10×10^{-4}	1.42×10^{-3}
3	0.03	0.45	4.26×10^{-4}	8.09×10^{-4}
4	0.05	1.10	7.49×10^{-4}	1.92×10^{-3}
5	0.05	0.95	6.75×10^{-4}	1.24×10^{-3}
6	0.03	0.70	5.52×10^{-4}	1.02×10^{-3}
7	0.06	1.94	1.17×10^{-4}	3.60×10^{-3}
8	0.04	0.64	5.20×10^{-4}	1.19×10^{-3}
9	0.05	1.15	7.74×10^{-4}	2.25×10^{-3}
10	0.05	0.27	3.34×10^{-4}	9.68×10^{-4}
11	0.06	0.14	2.69×10^{-4}	8.40×10^{-4}
12	0.03	0.13	2.63×10^{-4}	4.47×10^{-4}

Tableau 3.2 : Masse de fer extraite après chaque étape de purification.

On obtient ainsi une masse totale extraite de fer correspondant à 19,82% de la masse de l'échantillon, supérieure aux données du fournisseur (17%). Une faible quantité de l'échantillon final obtenu est enfin analysée au SQUID et par TEM (Fig. 3.1.4) afin de vérifier l'efficacité de la purification. Un fort abaissement de l'aimantation est observé, passant de 138 emu / g pour l'échantillon de départ à 0,17 emu / g après purification. Ceci confirme l'élimination de la majeure partie du fer (> 99%) et rend possible l'étude de l'échantillon final par des techniques magnétiques comme la RPE après fonctionnalisation.

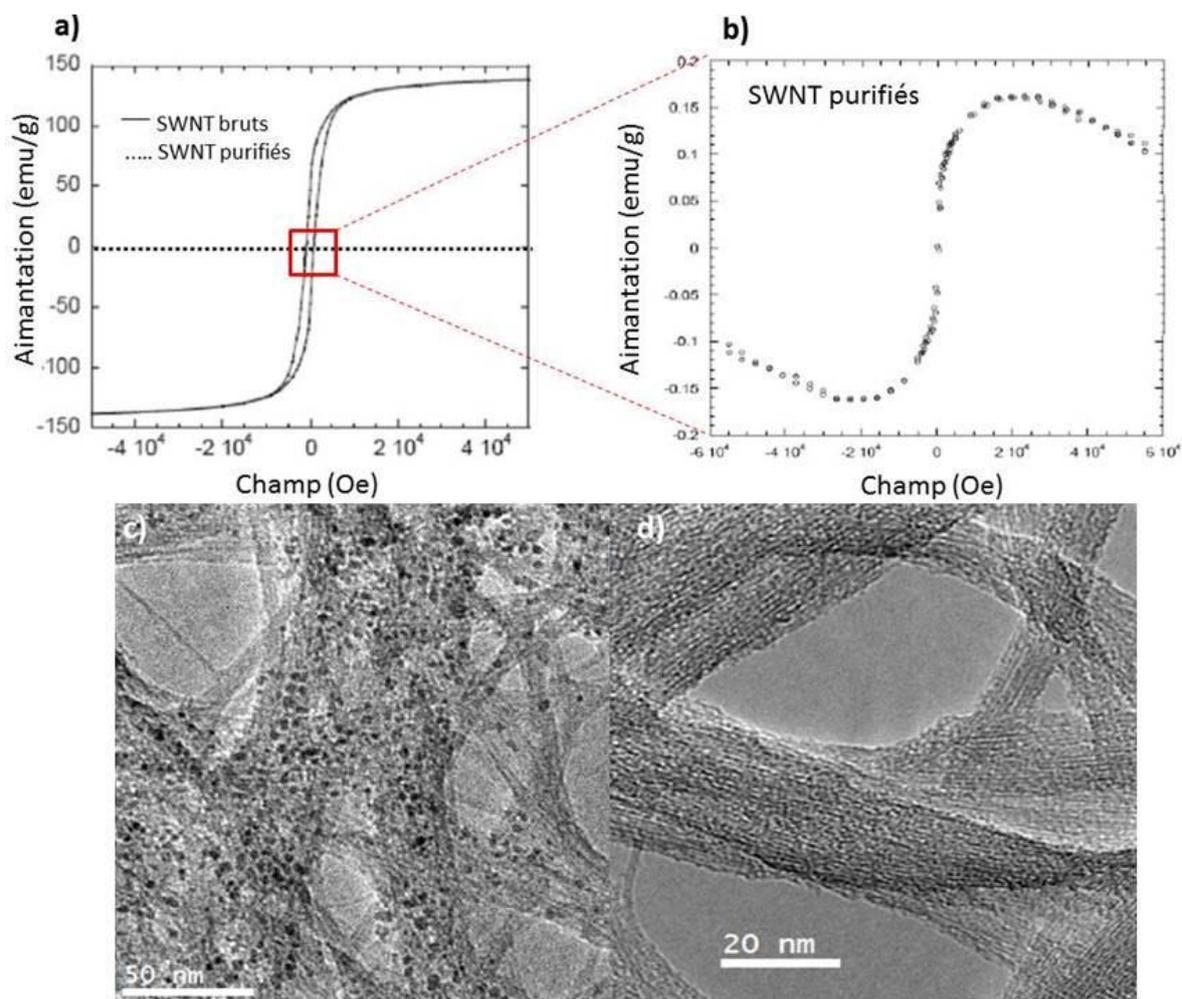


Figure 3.1.4 : a) Courbes d'aimantation en fonction du champ de l'échantillon de SWNT HiPCO bruts comparé au même échantillon purifié et b) agrandissement pour les nanotubes purifiés. Images obtenues par TEM (haute résolution) des nanotubes de carbone c) avant et d) après le procédé de purification.

Une fois les nanotubes de carbone purifiés, la deuxième étape, celle de l'assemblage des complexes sur les SWNT a été réalisée selon la méthode d'assemblage « classique » (3.1.1). 1 mg de nanotubes purifiés sont mis en solution dans 7,5 mL d'un mélange DMF / CH_2Cl_2 (1 : 1) avec une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en complexe. L'ensemble est soumis aux ultrasons à froid (12°C) pendant 2h (bain à ultrasons, faible puissance). Le surnageant est ensuite filtré sur une membrane de PTFE et rincé abondamment avec 70 mL de CH_2Cl_2 (solvant dans lequel les complexes sont très solubles) afin d'éliminer tout complexe qui ne serait pas greffé à la surface des nanotubes. On obtient une fine poudre grise qui est analysée par spectroscopie RPE. L'ensemble des spectres RPE obtenus pour les adduits SWNT-complexes sera présenté en 3.2.

3.1.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet du même nom qui consiste en la diffusion inélastique d'un photon par la matière, pouvant conduire à une augmentation ou diminution de sa fréquence en sortie de milieu. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu. Cet échange peut avoir plusieurs causes : vibrations du cristal ou de la molécule, excitations magnétiques... La mesure de ce décalage, ou spectroscopie Raman, permet de remonter à certaines propriétés du milieu. Les radiations diffusées de fréquence inférieure ou supérieure à la radiation incidente sont respectivement appelées raies Stokes et anti-Stokes.

Comme pour un grand nombre de phénomènes inélastiques, la diffusion Raman est un phénomène de faible intensité, ce qui nécessite d'utiliser une lumière monochromatique très intense afin d'observer les différents échanges énergétiques. Lorsque l'énergie d'une radiation coïncide avec la différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques du système, on parle de Raman résonant.

Concernant les nanotubes de carbone, il est possible d'effectuer du Raman résonant en utilisant des longueurs d'onde correspondant à l'énergie entre les différentes singularités de Van Hove^[3-6]. On observe alors sur les spectres quatre principaux modes de résonance. Le mode RBM (radial breathing mode) est situé entre 100 et 350 cm^{-1} environ et correspond à une vibration de dilatation radiale (ou respiration) du nanotube autour de son axe. Le nombre d'onde de ce mode est fonction du diamètre du nanotube considéré. Le mode D est situé à environ 1350 cm^{-1} et est significatif d'une rupture de symétrie translationnelle du nanotube. Le mode G est composé de deux bandes appelées G+ et G-, centrées à 1590 et 1560 cm^{-1} et correspondant respectivement à des vibrations d'élongation selon l'axe du nanotube et selon sa circonférence. Enfin, le mode G' apparaît à 2600 cm^{-1} et correspond à un processus de résonance multiple. Ce dernier ne sera pas considéré dans nos études en raison de son utilisation peu courante dans la littérature et du peu d'information qu'il peut apporter lors de la fonctionnalisation des nanotubes.

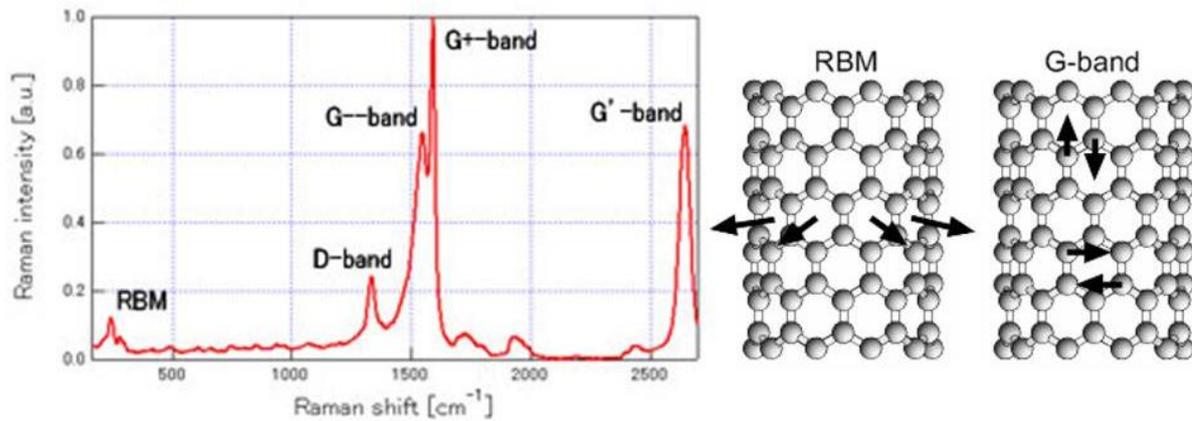


Figure 3.1.5 : Spectre Raman de nanotubes de carbone semi-conducteurs sur une surface de silicium, présentant les quatre principaux modes RBM, D, G (G- et G+) et G', et schémas des modes de vibration RBM et G^[3-6].

Concernant nos travaux, il est possible de tirer plusieurs informations de ces mesures par spectroscopie Raman. Tout d'abord, à une fréquence donnée, les spectres d'échantillons de nanotubes en phase solide résultent en première approximation de la superposition des spectres des nanotubes individuels dont une transition inter-singularité de Van Hove est proche en énergie de la radiation incidente ou de la radiation émise. La région du mode RBM contient alors plusieurs pics correspondant aux différents types de diamètres de nanotubes résonant dans l'échantillon, attribuables à l'aide des modèles présentés en 1.1.4. Ainsi en enregistrant les spectres d'un échantillon sur une large gamme de longueur d'onde, il est possible de remonter à sa composition. Puisque ces modes sondent les différentes vibrations des SWNT, la fonctionnalisation de ces derniers va conduire à des modifications énergétiques (décalage, inhibition...) plus ou moins importantes de certains d'entre eux. Enfin, un mode extrêmement intéressant est le mode D, couramment appelé le mode « defect », qui permet de savoir si une modification quelconque est intervenue sur la surface du nanotube et peut alors, couplé à une analyse des déplacements spectraux, renseigner l'expérimentateur sur l'existence et l'efficacité d'une fonctionnalisation (dans la mesure où le traitement nécessaire à l'assemblage introduit peu de défauts sur les nanotubes).

Les spectres réalisés ont été enregistrés sur des échantillons de nanotubes purifiés selon la méthode décrite en 3.1.2.1 et analysés directement sur des membranes en PTFE, d'épaisseur apparemment homogène, à une longueur d'onde de 514,5 nm, une puissance de 0,55 mW ainsi qu'un temps de pose et une densité d'excitation identique pour toutes les mesures afin de pouvoir comparer les spectres deux à deux (Fig. 3.1.6).

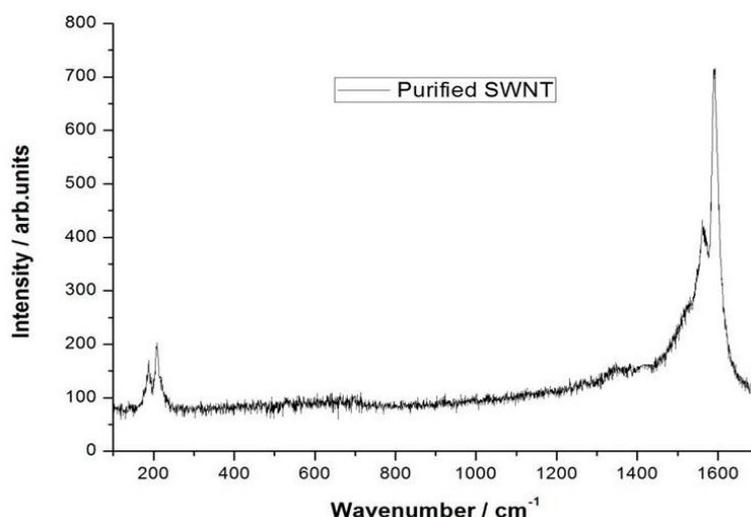


Figure 3.1.6 : Spectre Raman obtenu à partir des nanotubes de carbone HiPCO purifiés selon la méthode décrite au 3.1.2.1. La bande D est pratiquement inexistante, ce qui atteste de la pureté de nos échantillons (déterminée par le rapport des intensités des bandes D et G).

Pour chaque échantillon, les spectres ont été enregistrés en deux points distincts afin de représenter plus fidèlement la population de nanotubes et de niveler les différences d'épaisseur (paramètres expérimentaux en annexe II).

Les spectres enregistrés pour les adduits Cu₂BIS-SWNT ont été réalisés de la même manière que ceux des nanotubes seuls sur les mêmes poudres sur membrane en PTFE que celles obtenues pour les mesures de RPE. Les quelques spectres Raman obtenus seront présentés en 3.2. Le seul spectre dérogeant à cette règle est le spectre concernant le complexe de Cu₂BS pour lequel les conditions expérimentales particulières seront précisées dans le paragraphe associé.

3.1.2.3 Absorption et photoluminescence

Comme il a été mentionné en 1.1.4, les nanotubes semi-conducteurs peuvent absorber et émettre de la lumière via les transitions énergétiques inter-singularités de Van-Hove susceptibles de se produire. Pour observer ces phénomènes, il est absolument nécessaire de travailler sur des nanotubes individualisés. Ces mesures seront donc uniquement réalisées sur les échantillons obtenus par la méthode « assemblage par l'utilisation de micelles ». Puisque cette méthode ne nécessite pas de purification des nanotubes de carbone, des échantillons de SWNT de type HiPCO, CoMoCAT ou obtenus par arc électrique (carbon solutions) ont été alternativement utilisés (en fonction de leur disponibilité au moment de l'étude).

Les échantillons sont réalisés selon un protocole bien précis. La suspension de nanotubes est préparée en ajoutant des nanotubes bruts à une solution tampon aqueuse ($\text{pH} = 8$) contenant 2% en masse de déoxycholate de sodium (DOC) jusqu'à obtenir une concentration de 0.2 mg.mL^{-1} . On remarque alors que l'intégralité des nanotubes de carbone tapisse le fond du récipient (Fig.3.1.7.a). La suspension est ensuite soumise aux ultrasons (corne à ultrasons, puissance 30%) pendant 1h. On obtient un échantillon dont le liquide possède une forte coloration noire (Fig. 3.1.7.b) : les SWNT sont solubilisés dans la solution aqueuse grâce à la formation de micelles. Cette suspension est ensuite ultracentrifugée à 120000 g durant 20 mn et le surnageant est prélevé. Il constituera la solution de référence pour toutes les mesures d'absorption / émission réalisées (Fig. 3.1.7.c).

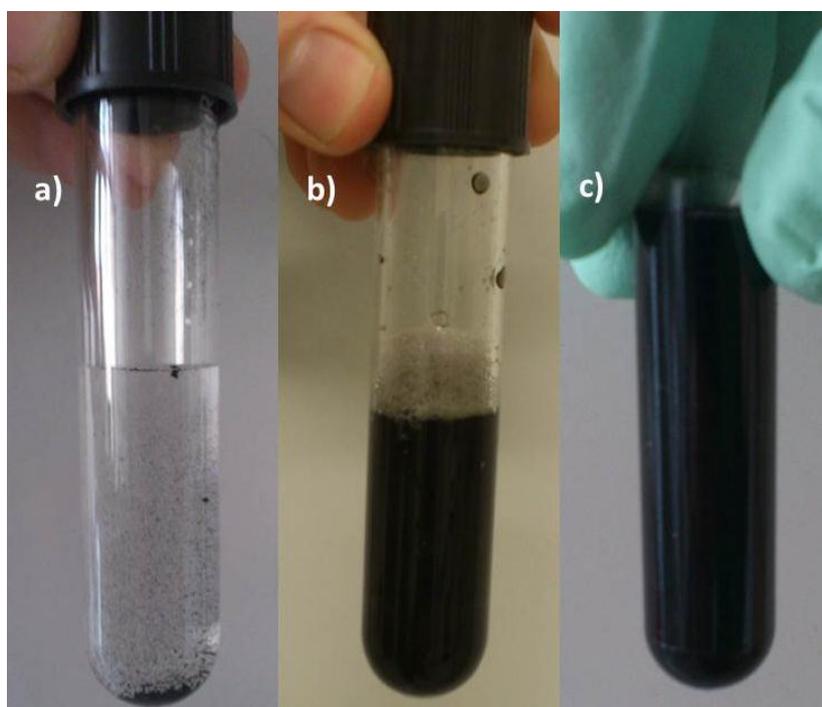


Figure 3.1.7 : Photographies des échantillons de nanotubes / surfactants réalisés a) nanotubes dans une solution tampon ($\text{pH} = 8$) aqueuse à 2% en masse de DOC, b) après ultrasons, c) surnageant récupéré après ultracentrifugation.

Afin d'assembler les complexes inorganiques synthétisés sur les nanotubes de carbone en suspension, un mélange composé de 2,5 mL de la suspension précédente et d'1mL de complexe à $0,2 \text{ } \mu\text{mol.mL}^{-1}$ est réalisé. Le mélange est soumis aux ultrasons (corne, puissance 20%, bain thermostaté à 12°C) durant 2h au cours desquelles, le solvant s'évaporant, les molécules fonctionnalisent peu à peu la surface des tubes. Il faut noter que des meilleures fonctionnalisations peuvent être obtenues en laissant l'intégralité du dichlorométhane

s'évaporer ($t > 2h$) mais qu'on se heurte alors au problème mentionné plus haut concernant la qualité des SWNT récupérés. Le surnageant (phase aqueuse) est enfin prélevé et analysé par spectroscopie d'absorption et d'émission. Les suspensions obtenues sont stables dans le temps (conservation du signal > 1 mois).

Les mesures d'absorption sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau tandis que celles d'émission sont réalisées à l'aide d'un montage de photoluminescence brièvement présenté ici (Fig. 3.1.8) (description détaillée en annexe II).



Figure 3.1.8 : Système optique de laser / CCD / miroirs / diaphragmes / lentilles utilisé afin de focaliser le faisceau sur un échantillon dans une cuve en quartz de 1mm et de détecter l'émission des nanotubes de carbone qui y sont présents.

L'émission des nanotubes est considérée comme étant peu intense par rapport aux molécules telles que les colorants. Afin d'observer de façon efficace leur émission, il est nécessaire d'utiliser un faisceau laser focalisé sur l'échantillon et de focaliser également le signal émis par l'échantillon sur le détecteur. La stabilité des complexes mis en jeu est un facteur important puisqu'il ne faut pas qu'ils soient détériorés par une lumière d'une telle intensité. Dans notre cas, tous les complexes utilisés se sont avérés être stables en solutions vis-à-vis des excitations radiatives utilisées ainsi que vis-à-vis du traitement aux ultrasons. On obtient, pour les échantillons, des spectres représentant la variation d'intensité d'émission du système étudié en fonction de la longueur d'onde. Comme cela a été expliqué en 1.1.4, chaque type (n,m) de nanotube va, en fonction de la longueur d'onde d'excitation, émettre un signal correspondant à une énergie différente. Les bandes observées seront alors totalement caractéristiques d'une chiralité de SWNT (ou d'un ensemble de chiralités si celles-ci correspondent à des longueurs d'onde d'émission proches). Il est de plus possible d'identifier la nature exacte des nanotubes de carbone (n,m) présents dans l'échantillon en réalisant une

carte 2D représentant la variation de l'intensité d'émission d'un échantillon en fonction des longueurs d'ondes d'émission et d'excitation. Nous avons réalisé ceci pour un échantillon de nos nanotubes HiPCO et reporté le résultat en figure 3.1.9.

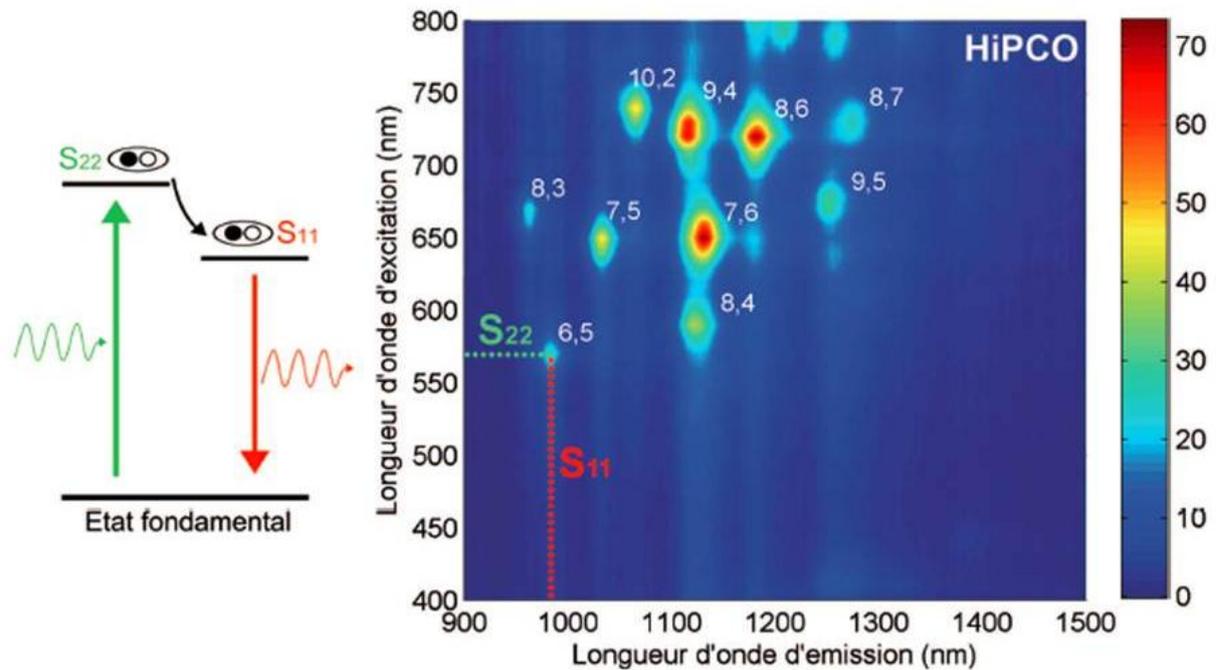


Figure 3.1.9 : Carte de PLE (photoluminescence excitation) d'un de nos échantillons de SWNT de type HiPCO. L'intensité d'émission (couleur) est représentée en fonction des longueurs d'onde d'émission et d'excitation.

A l'aide de la littérature^[15], il est possible d'identifier les types de nanotubes présents dans notre échantillon : on recense, pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, des (8,6), des (7,6), des (9,4) ainsi que d'autres types de nanotubes correspondant à des intensités d'émission plus faibles.

Posséder ces informations spectrales sur les échantillons de nanotubes étudiés va s'avérer être extrêmement important pour l'étude des fonctionnalisations. En effet, lors de la création d'une interaction entre un SWNT et une molécule, les orbitales / bandes de ces derniers sont directement affectées. On peut alors observer, selon les molécules en présence, des effets tels que du solvatochromisme, des transferts d'énergie ou encore des transferts de charge. Cependant, alors que le transfert d'énergie peut être confirmé par une étude de l'inhibition de la fluorescence des deux entités, il faut en général recourir à des techniques complémentaires pour caractériser le transfert de charge (mesure du courant à l'aide de CNFET, chapitre 4). La plupart de nos manipulations consisteront donc à comparer les

spectres d'absorption et d'émission des échantillons de nanotubes avec ou sans molécules afin de détecter l'existence d'une interaction.

Maintenant que l'intégralité des méthodes d'assemblage et des techniques de caractérisation a été présentée, nous allons présenter les résultats obtenus en les appliquant aux complexes synthétisés au chapitre 2.

3.2 RESULTATS DES CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES POUR LES COMPLEXES SYNTHETISES

Les caractérisations spectroscopiques mentionnées précédemment vont maintenant être présentées pour les complexes synthétisés au chapitre 2. En premier lieu sera présenté le cas le plus prometteur : celui des complexes de type bisalophen. Ensuite seront présentés les autres complexes, pour lesquels les caractérisations ont révélé des affinités plus faibles (salophen, dérivé du pyrène, POM) pour s'assembler de manière efficace sur les nanotubes de carbone. Il est nécessaire de rappeler que tous les complexes mentionnés dans ce paragraphe sont stables en solution, même suite aux nombreux traitements subis (ultrasons notamment).

3.2.1 Cas des complexes de bisalophen

Les complexes de type bisalophen se sont avérés être les plus intéressants quant à l'obtention d'une interaction avec les nanotubes de carbone. Des modifications spectrales dans le cas où ils sont assemblés sur les nanotubes ont en effet pu être observées à l'aide notamment de la technique se révélant la plus puissante ici : l'absorption / émission des adduits. Les résultats d'absorption / émission, de RPE, ainsi que des calculs théoriques et les résultats obtenus par spectroscopie Raman pour certains des complexes, seront présentés dans la partie qui suit.

3.2.1.1 Ligand BIS

Comme cela a été présenté au chapitre 2, le ligand bisalophen possède une forte délocalisation électronique sur son squelette carboné et est de ce fait susceptible d'interagir

fortement avec les nanotubes de carbone pour conduire à une fonctionnalisation de ces derniers. Nous allons présenter les complexes de cuivre et de nickel basés sur ce ligand ainsi que leur assemblage sur des nanotubes de carbone.

3.2.1.1.1 Cas de Cu₂BIS

Le complexe Cu₂BIS est un complexe de type paramagnétique (voir 2.2) en raison de l'environnement plan carré local des atomes de cuivre, et son spectre d'absorption présente des bandes de transfert de charge de type π - π^* ainsi que des bandes de transfert de charge de type Métal-Ligand.

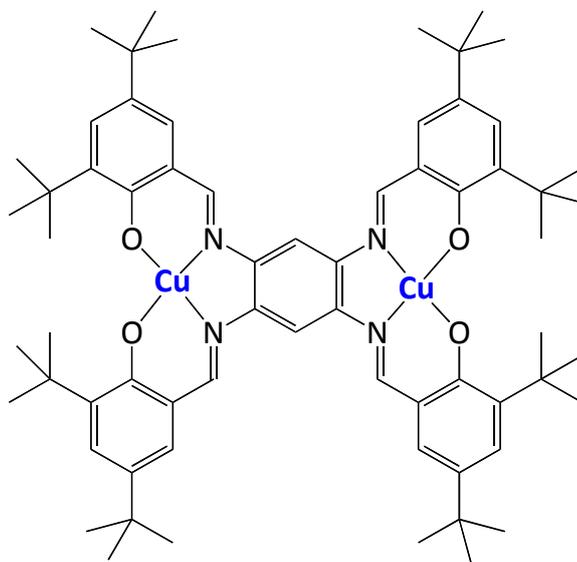


Fig. 3.2.1 : Schéma du complexe Cu₂BIS

3.2.1.1.1.a Absorption / émission

Afin de sonder l'existence d'une interaction entre le complexe et les SWNT, la méthode conduisant à l'obtention du meilleur taux de couverture de la surface des tubes par les molécules a été mise en œuvre en premier.

Ainsi, selon le protocole décrit en 3.1.2.3, permis en raison de la grande solubilité du complexe dans le DCM, 1 mL d'une solution de Cu₂BIS dans du CH₂Cl₂ a été additionnée à une suspension de nanotubes de carbone de type HiPCO (d ~ 0,9 nm) puis soumise aux ultrasons. Lors de cette étape, le DCM s'évaporant rapidement, les complexes sont censés diffuser progressivement à l'intérieur des micelles selon le schéma de la figure 3.2.2.

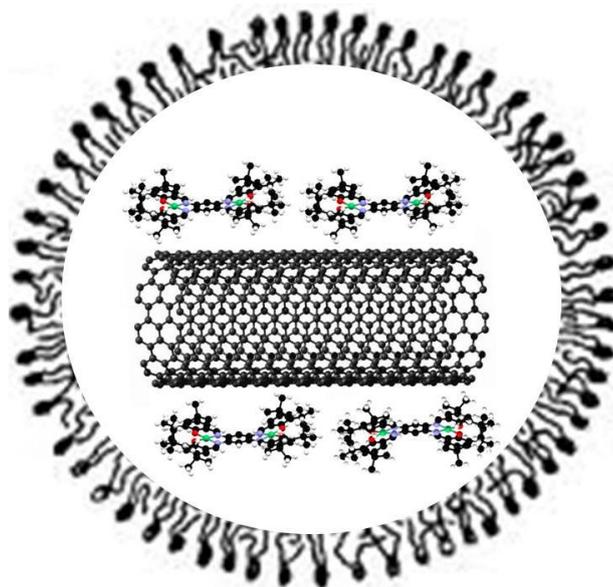


Figure 3.2.2 : Schéma éclaté de l'interaction non-covalente de plusieurs molécules de Cu₂BIS avec un nanotube de carbone au sein d'une micelle.

Les spectres d'absorption comparés de Cu₂BIS dans le DCM, des SWNT HiPCO dans une solution aqueuse tampon de pH = 8 à 2% en masse de DOC et du mélange complexe-nanotube sont présentés sur la figure 3.2.3.

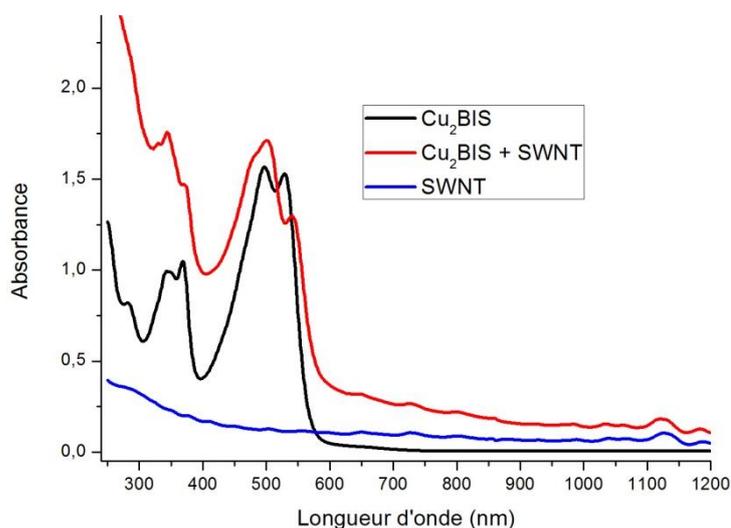


Figure 3.2.3 : Spectre d'absorption de Cu₂BIS dans du DCM (noir), d'un échantillon de SWNT dans une solution tampon pH 8 à 2% en masse de DOC (bleu) et du mélange des deux (rouge).

Le spectre obtenu pour les nanotubes de carbone est typique de ce que l'on retrouve dans la littérature : un grand nombre de bandes d'absorption de faible intensité sont visibles sur toute la gamme de longueur d'onde explorée, et on note une augmentation globale de

l'absorbance pour les énergies plus élevée, correspondant à une augmentation de la diffusion au sein de l'échantillon. Le spectre du Cu₂BIS, déjà présenté en 2.2, présente des bandes caractéristiques beaucoup plus intenses. Concernant le dernier spectre, celui du mélange, deux observations peuvent être faites. Tout d'abord, on retrouve bien ici les signaux caractéristiques associés aux différentes espèces : les nombreuses bandes de faible intensité associées aux SWNT et les bandes de transfert de charge associées au complexe. Cependant, on remarque que le massif initialement situé à 528 nm pour Cu₂BIS est décalé vers les plus hautes longueurs d'onde (basses énergies) à 541 nm (soit $\Delta\lambda = 13$ nm), que celui initialement situé à 497 nm est légèrement décalé à 502 nm (soit $\Delta\lambda = 5$ nm) et qu'un léger épaulement y apparaît vers 480 nm. Ces bandes correspondent à celles qui sont associées au transfert de charge entre le métal et le ligand au sein du complexe. On peut également remarquer que les autres bandes, celles associées au transfert de charge π - π^* au sein du ligand ne sont pas ou peu ($\Delta\lambda = 2$ nm au maximum) affectées par la présence des nanotubes de carbone. Ceci est extrêmement intéressant : si ces décalages énergétiques se révèlent être dus au couplage entre le complexe et les SWNT, le décalage spécifique des bandes de transfert de charge entre le métal et le ligand indiquerait que ledit couplage ferait intervenir directement les orbitales du complexe à forte contribution métallique. L'ajout des nanotubes à la solution de complexes provoque donc une modification au niveau des transitions optiques associées au Cu₂BIS, liée à une variation énergétiques des OM de la molécule, notamment de celles impliquées dans le transfert de charge entre le métal et le ligand.

Afin de vérifier que ces décalages sont effectivement dus à une éventuelle interaction entre les SWNT et les complexes, il est nécessaire de vérifier deux choses. Tout d'abord, il faut s'assurer que ces décalages ne sont pas tout simplement dus à une interaction entre les complexes et les micelles, ou bien à la formation d'agrégats en solution (ce dernier cas est peu probable à cause de la présence de groupements tert-butyl dans la structure). Pour cela, deux solutions ont été réalisées. Dans la première, les SWNT et le surfactant ont été placés en présence d'une solution de Cu₂BIS à une concentration de 1 mmol.L⁻¹, soit 5 fois supérieure à la concentration initiale. Dans la seconde, du Cu₂BIS à 0,2 mmol.L⁻¹ a été placé dans un volume de 2,5 mL de la solution tamponnée à pH 8 à 2% en masse de DOC mais sans les nanotubes de carbone. Ces deux solutions ont été soumises aux ultrasons pendant 2h et leurs spectres ont été reportés sur la figure 3.2.4.

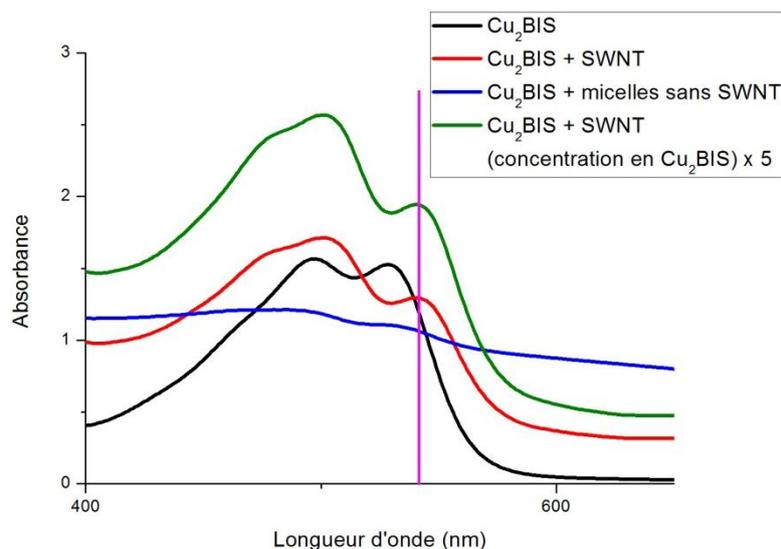


Figure 3.2.4 : Spectres comparés d’une solution de Cu_2BIS dans du DCM (noir), d’une solution de Cu_2BIS dans du DCM à $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ mélangée à une solution tampon aqueuse à pH 8 et 2% en masse de DOC (rouge), de la même solution avec une concentration en Cu_2BIS de 1 mmol.L^{-1} (vert) et d’une solution de Cu_2BIS dans du DCM à $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ placée dans la solution aqueuse tampon à pH 8 et 2% de DOC sans les SWNT (bleu). La ligne verticale (magenta) est placée pour faciliter la lecture des décalages $\Delta\lambda$.

Il apparaît alors en comparant les courbes rouges et vertes, que les décalages observés précédemment ne sont pas liés à la formation d’agrégats. Il est également visible que lorsque les molécules sont mises seules en présence de micelles, celles-ci ont tendance à inhiber les processus radiatifs y existant ainsi qu’à augmenter la diffusion au sein de l’échantillon et non à décaler les bandes qui y sont associées. Il est donc possible d’avancer que les molécules ont peu d’affinités pour les micelles et que leur pénétration au sein de ces dernières semble être favorisée par la présence des nanotubes de carbone.

Ensuite, il est nécessaire d’observer l’effet parallèle, c’est-à-dire celui des molécules sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone. En effet, si une interaction non-covalente existe entre les deux entités (SWNT et complexes), les propriétés optiques des nanotubes doivent également être affectées par le processus d’assemblage. En observant attentivement les bandes d’absorption associées aux SWNT situées entre 950 et 1200 nm, des décalages énergétiques sont également visibles, bien que plus faibles : $0 \leq \Delta\lambda \leq 7 \text{ nm}$ (Fig. 3.2.5). Il est donc raisonnable d’avancer qu’il existe en solution une interaction non-covalente entre les complexes de type Cu_2BIS et les nanotubes de carbone.

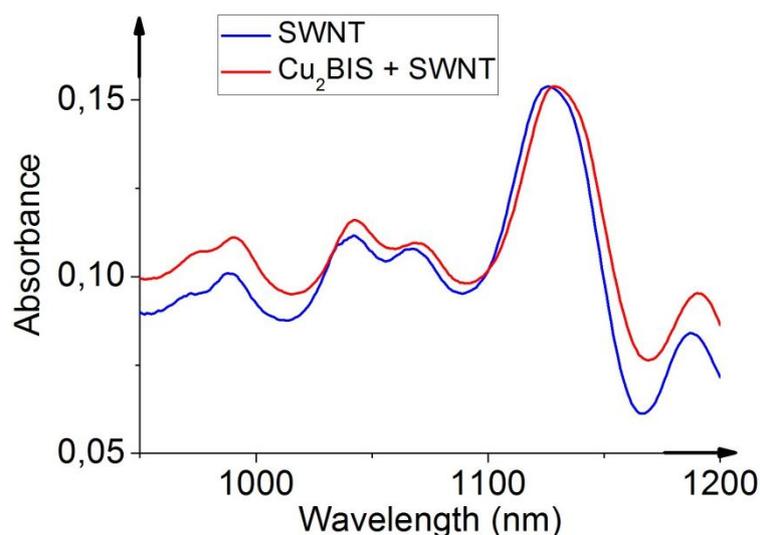


Figure 3.2.5 : Agrandissement du spectre de la figure 3.2.2 sur la fenêtre [950 nm -1200 nm].

La faiblesse des décalages énergétiques est compréhensible lorsque l'on compare les tailles relatives des deux espèces. En effet, les nanotubes de carbone étant des objets de dimension bien plus importante que celle des complexes, il est logique que la perturbation de leurs propriétés suite à leur assemblage avec des molécules soit beaucoup plus faible que celle ressentie par les mêmes molécules lors de l'approche d'un nanotube de carbone.

Ce décalage plus léger n'est pourtant pas l'aspect le plus important de cette étude des bandes d'absorption associées aux SWNT : il apparaît sur la figure 3.2.5 que tous les nanotubes ne subissent pas les mêmes effets de la part des complexes, suggérant que les interactions en question se font de manière sélective avec certains types (n,m) de nanotubes uniquement.

La géométrie du complexe et notamment la répartition de sa densité électronique serait donc à l'origine d'une affinité privilégiée pour certains types de chiralités de SWNT.

Dans le but de confirmer cette observation, les spectres de photoluminescence d'un échantillon de nanotubes et de la solution contenant des nanotubes issus du même échantillon sur lesquels ont été assemblés des complexes Cu_2BIS ont été enregistrés (Fig. 3.2.6).

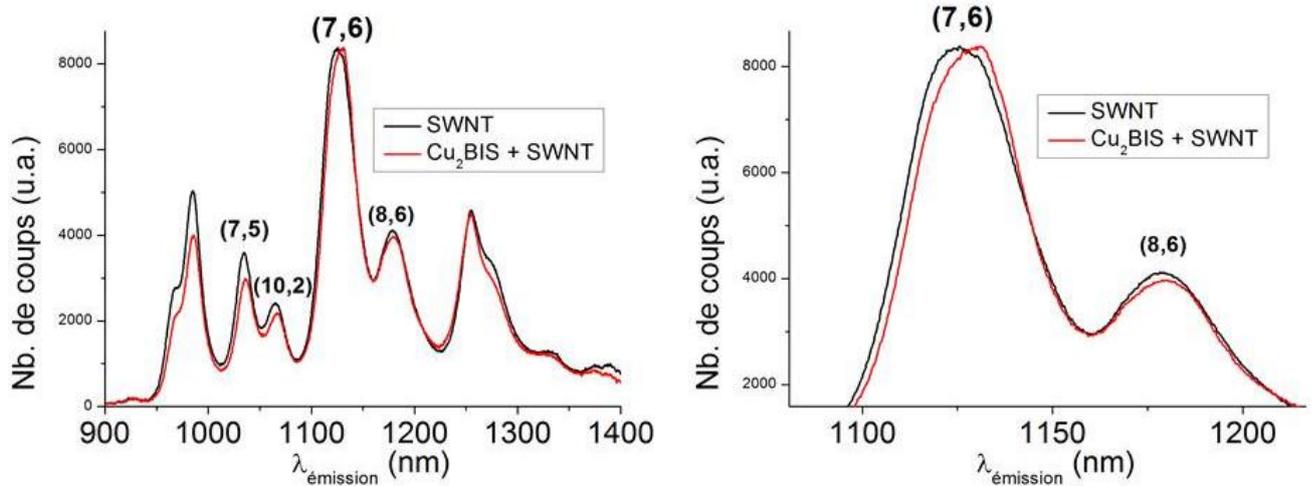


Figure 3.2.6 : A gauche, spectres d'émission comparés d'une suspension de nanotubes dans une solution tampon aqueuse de pH 8 à 2% en masse de DOC (noir) et de la même suspension à laquelle a été ajoutée une solution de Cu_2BIS dans du DCM (rouge). A droite, agrandissement du spectre précédent sur la fenêtre [1080 nm – 1220 nm].

Seule une partie des types de nanotubes présents dans l'échantillon est observable, ceci en raison de la longueur d'onde d'excitation fixée à 532 nm. On retrouve quelques-uns des types (n,m) de tubes présentés sur la carte de PLE en 3.1.2.3 (échantillon HiPCO). Des décalages énergétiques des bandes des nanotubes sont à nouveau observables, et ce de manière non systématique. Ils correspondent exactement à ceux observés sur les spectres d'absorption et, en recoupant ces deux données (émission / absorption) il est possible grâce aux courbes empiriques de Kataura (1.1.4) d'attribuer les bandes observées aux types (n,m) de SWNT correspondants et de déterminer exactement quels sont ceux qui sont les plus affectés. Ainsi, les nanotubes de type (7,6) sont associés à un $\Delta\lambda$ de 7nm, tandis que les (10,2) possèdent un $\Delta\lambda$ de 4 nm et les bandes associées aux (7,5) ne sont pas décalées. Ceci vient confirmer l'hypothèse selon laquelle l'interaction non-covalente entre les complexes en question et les nanotubes de carbone dépend de la chiralité de ces derniers. Précisons que dans le cas du type (7,6), on a en fait des contributions des (8,4) et (9,4) à la bande associée mais que l'attribution a été réalisée en raison des abondances relatives des trois types dans l'échantillon considéré et du décalage vers les hautes longueurs d'ondes observé.

Ces premières caractérisations nous apportent donc plusieurs informations. En se basant sur la littérature et sur les précautions expérimentales que nous venons de prendre (tests des micelles et en concentration), il est possible d'affirmer qu'il existe une interaction non-covalente entre le complexe Cu_2BIS et les nanotubes de carbone. Cette interaction s'apparente

à un phénomène de type solvatochromisme et semble se produire notamment grâce à une interaction entre le nanotube et les orbitales du complexe à fort caractère métallique, laissant penser que le cuivre joue un rôle dans l'interaction. En plus de cette sélectivité au niveau des orbitales de la molécule interagissant, l'assemblage est aussi sélectif de certains types (n,m) de SWNT, le type (7,6) étant sujet aux adsorptions les plus fortes de la part de Cu₂BIS à la longueur d'onde d'excitation utilisée.

3.2.1.1.1.b *Calculs de type Density Functionnal Theory (DFT)*

Afin de rationaliser quelques-unes de ces observations, des calculs théoriques de type DFT visant à étudier l'interaction nanotube-molécule ont été réalisés à l'aide du code Siesta^[16], en utilisant à la fois des fonctions numériques et les fonctionnelles de type PBE + U et DRSSL^[17-19] pour le type de nanotube apparaissant comme le plus affecté sur les spectres de luminescence, le type (7,6). La première des fonctionnelles permet une bonne estimation des propriétés physiques du système, tandis que la deuxième a été spécialement créée pour inclure les termes de dispersion énergétique. Ces premiers calculs ont permis d'obtenir des résultats qualitatifs et d'optimiser la géométrie d'équilibre du système SWNT-Cu₂BIS. L'énergie du système pour les deux géométries d'équilibre les plus probables du Cu₂BIS sur le nanotube (axe Cu—Cu parallèle et perpendiculaire au tube) a ainsi été déterminée. Les calculs montrent que la géométrie parallèle, qui correspond à une énergie d'interaction SWNT-Cu₂BIS de -10.8 kcal.mol⁻¹, est moins stable que celle perpendiculaire, associée à une énergie de -49.9 kcal.mol⁻¹. Dans la géométrie perpendiculaire d'interaction, le cycle aromatique central du Cu₂BIS est légèrement décalé par rapport à l'hexagone correspondant sur le nanotube, les distances C—C et Cu---C les plus courtes étant respectivement de 4.1 et 4.7 Å (Fig. 3.2.7). Ces distances, bien que sûrement réduites au sein de la cage micellaire, sont importantes, ce qui permet d'expliquer la valeur relativement faible des décalages énergétiques enregistrés sur les spectres UV-Visibles.

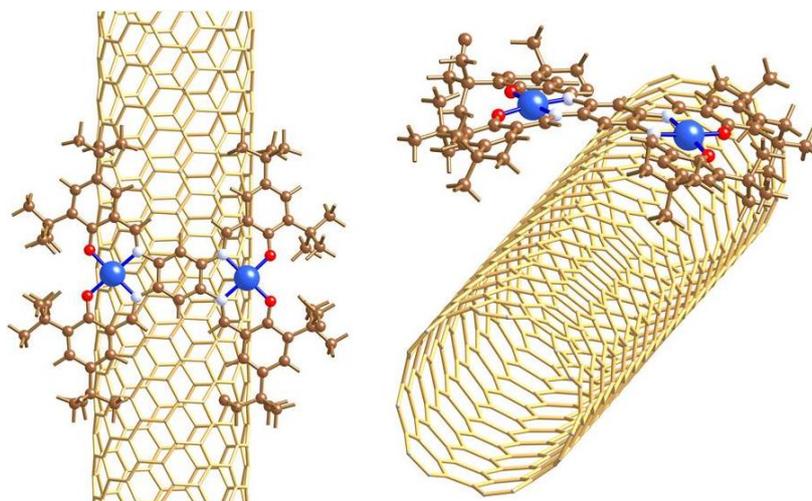


Figure 3.2.7 : Deux vues de l'interaction entre un nanotube de carbone de type (7,6) et le complexe Cu_2BIS obtenues par les calculs réalisés avec le code Siesta et la fonctionnelle PBE + U. Les sphères bleues, rouges, bleu pâle et marron correspondent respectivement aux atomes de cuivre, d'oxygène, d'azote et de carbone, tandis que les liaisons covalentes sont représentées par des bâtons marron.

Une fois cette géométrie déterminée, des calculs de type DFT cette fois dépendants du temps^[20] ont été effectués afin de déterminer les excitations verticales du Cu_2BIS . Ceux-ci ont été réalisés à l'aide du code Gaussian^[21] et de la fonctionnelle hybride PBE0 dans une base de type triple- ζ ^[22]. Les valeurs obtenues pour le complexe seul ont ensuite été comparées à celles pour l'ensemble Cu_2BIS -(7,6) SWNT optimisé, pour le cas idéal où l'intervention du solvant n'est pas prise en compte. Les valeurs des bandes du spectre d'absorption théorique confirment la tendance observée sur les spectres expérimentaux, à savoir un décalage vers les faibles énergies. La bande calculée pour le complexe seul à 487 nm est ainsi décalée à 520 nm pour le système Cu_2BIS -(7,6) SWNT, tandis que celle calculée à 523 nm est décalée à 568 nm. Le cas inverse (étude des excitations verticales du SWNT avec ou sans la molécule) n'a pu être réalisé, faute de code permettant de réaliser ces calculs.

Cette étude théorique vient ainsi étayer la preuve expérimentale apportée par l'observation des spectres d'absorption et d'émission : il existe une interaction non-covalente entre certains types de nanotubes et les molécules de Cu_2BIS , se traduisant par des décalages des signaux spectraux des deux espèces en présence. Cette interaction semble de plus affecter les orbitales du métal au sein du complexe, laissant penser que celui-ci joue un rôle dans l'interaction entre les deux entités.

3.2.1.1.1.c RPE

Les résultats d'absorption / émission sont confirmés par les calculs et montrent ainsi l'existence d'une interaction Cu_2BIS -SWNT. Afin d'apporter une preuve supplémentaire de l'existence de cette interaction, des mesures totalement indépendantes faisant appel à la RPE ont été réalisées. La procédure expérimentale permettant l'obtention des spectres a été décrite en 3.1.2.1. Les spectres des nanotubes purifiés et de l'ensemble Cu_2BIS -SWNT purifiés sont réalisés sur des échantillons solides récupérés suite à une filtration sur membrane en PTFE, tandis que celui du Cu_2BIS , déjà présenté en 2.2.3 est réalisé dans le DCM (Fig. 3.2.8).

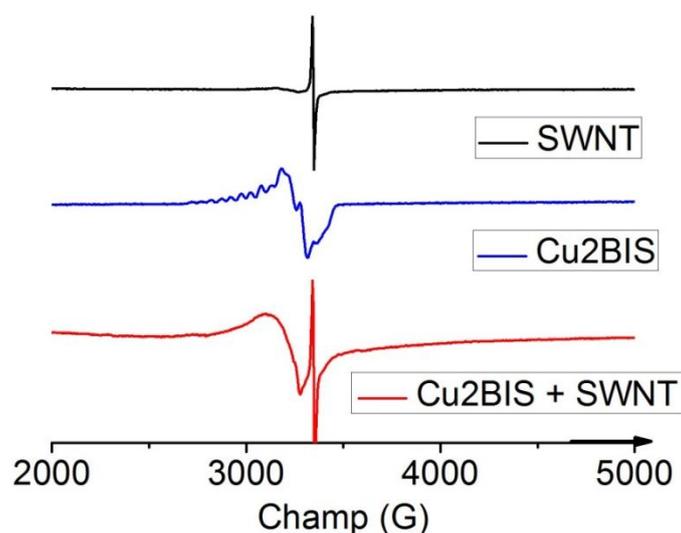


Figure 3.2.8 : Spectres RPE des nanotubes purifiés (noir), du Cu_2BIS (bleu) et de l'ensemble Cu_2BIS -SWNT (rouge) obtenus à 10 K.

Comme cela a déjà été mentionné, Cu_2BIS présente un spectre caractéristique d'un complexe binucléaire de Cu en environnement plan-carré^[23, 24]. On observe un signal de type axial centré aux alentours de 3100 G avec 8 bandes associées à un couplage hyperfin entre les spins électroniques ($S = 1/2$) et nucléaires ($I = 3/2$) des ions Cu (II). Le spectre des nanotubes de carbone purifiés présente quant à lui un signal fin et intense de type radicalaire centré à 3340 G. Celui-ci pourrait être dû à l'existence de quelques défauts à la surface du nanotube. Bien que la recherche de l'origine des signaux pour ces deux entités s'avère intéressante, l'objet de nos travaux consiste plutôt à confirmer l'existence d'une interaction molécule-SWNT. Cette confirmation est apportée par l'étude du spectre de l'ensemble Cu_2BIS -SWNT. Les deux signaux caractéristiques des deux espèces en interaction sont en effet visibles : le large signal de Cu_2BIS , toujours centré vers 3100 G et le signal fin à 3340 G associé aux nanotubes. On peut remarquer que les multiples bandes du signal qui pour le complexe de

cuivre seul permettait d'observer l'existence d'un couplage hyperfin ne sont pas présentes sur le spectre de l'adduit. A la place, une enveloppe du signal est visible. Il est possible de tirer deux conclusions de l'ensemble de ces observations. Premièrement, la présence du signal de la molécule sur le spectre de l'adduit indique que malgré l'abondant rinçage au dichlorométhane effectué dans la dernière étape du traitement de l'échantillon Cu₂BIS-SWNT, les complexes conservent leur intégrité et qu'ils sont restés adsorbés sur la surface des nanotubes. Deuxièmement, la disparition de la structure fine montre que la densité électronique du Cu(II) interagit faiblement avec une autre densité électronique. Ceci se produit en général lorsque les molécules ne sont plus suffisamment diluées. Etant donné que la concentration en complexes n'a pas changé (voir même fortement diminué suite à l'étape de rinçage), on peut conclure que la densité électronique en question est celle des nanotubes de carbone. Ces deux conclusions confirment donc l'existence d'une interaction de type non-covalente entre les nanotubes de carbone et les molécules de Cu₂BIS.

3.2.1.1.1.d Raman

L'utilisation d'une troisième technique expérimentale indépendante a été réalisée au cours de nos travaux. En suivant exactement le même protocole que celui utilisé pour la RPE, des échantillons de nanotubes purifiés et d'adduits Cu₂BIS-SWNT purifiés ont été étudiés par spectroscopie Raman. Ces échantillons, ainsi que celui de Cu₂BIS seul ont été observés sous forme solide. Les spectres Raman obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

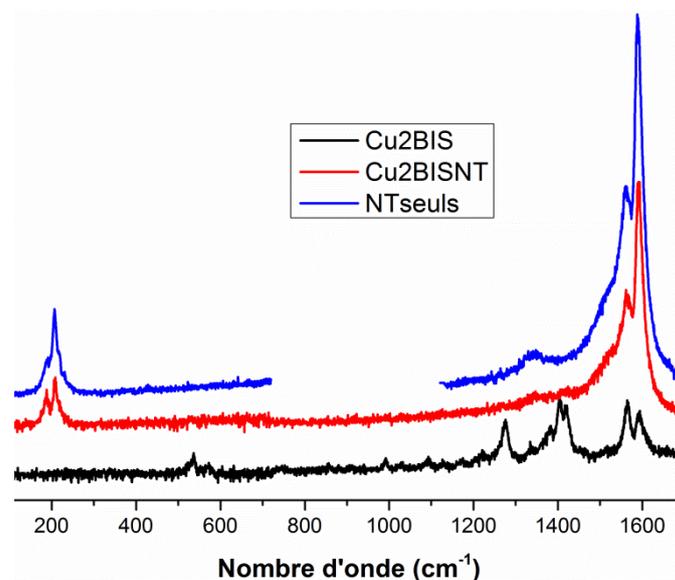


Figure 3.2.9 : Spectres Raman de Cu₂BIS (noir), de l'échantillon de SWNT HiPCO purifiés (rouge) et de l'ensemble Cu₂BIS-SWNT purifiés (bleu). $\lambda_{exc} = 514.5$ nm

On aperçoit sur le spectre de Cu₂BIS la présence de bandes situées à 538, 1278, 1403, 1421, 1565 et 1592 cm⁻¹. Sur le spectre des nanotubes purifiés, on observe les modes classiques : le mode G à 1559 et 1586 cm⁻¹ (G⁻ et G⁺), le mode D vers 1339 cm⁻¹ et deux modes RBM à 190 et 208 cm⁻¹. Cependant, contrairement aux observations obtenues grâce à la spectroscopie d'absorption et à la RPE, on n'observe pas la présence de signaux attribuables à Cu₂BIS sur le spectre associé au système complexe-SWNT, ni de décalage énergétique des bandes. La seule modification notable apparaît au niveau de la bande D. Ceci n'est cependant pas suffisant pour avancer une quelconque conclusion concernant l'existence d'une interaction entre les nanotubes de carbone et les complexes synthétisés. Même si des informations pourraient être obtenues grâce à la bande D et à la disparition des bandes associées aux complexes, l'absence de modification importante observée à l'aide la spectroscopie Raman, opposée aux résultats probants obtenus pour deux autres méthodes de caractérisation indépendantes nous a poussé à ne pas continuer à caractériser les échantillons de cette manière. La spectroscopie Raman, pour nos molécules en interaction non covalente faible ($d_{\text{Complexe-SWNT}} \sim 4 \text{ \AA}$) avec les nanotubes de carbone et avec une méthode à l'issue de laquelle on récupère des fagots de nanotubes sur lesquels sont greffées des molécules éparses, s'avère donc inadaptée à nos besoins. Ceci est peut-être dû à une trop mauvaise qualité des échantillons obtenus. L'ensemble des échantillons caractérisés par la suite le seront donc essentiellement par spectroscopie d'absorption / émission, par RPE et par mesures de conductance (chapitre 4) excepté dans le cas du Cu₂BS qui est présenté en 3.2.1.2.3.

3.2.1.1.2 Cas de Ni₂BIS

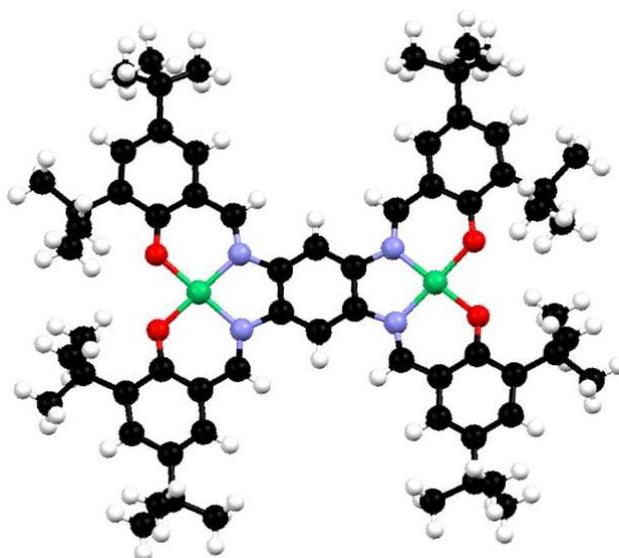


Fig 3.2.10 : Structure du complexe Ni₂BIS obtenue par diffraction des rayons X.

3.2.1.1.2 a Absorption / émission

Après avoir observé des résultats probants concernant l'assemblage de Cu_2BIS sur les nanotubes de carbone, il est raisonnable de penser obtenir des résultats similaires pour le complexe de Ni_2BIS , celui-ci possédant le même ligand responsable de l'interaction de π -stacking avec les SWNT. Les spectres d'absorption relatifs à ce nouveau complexe sont réalisés d'une manière identique à ceux obtenus pour l'analogue de cuivre et sont présentés en figure 3.2.11.

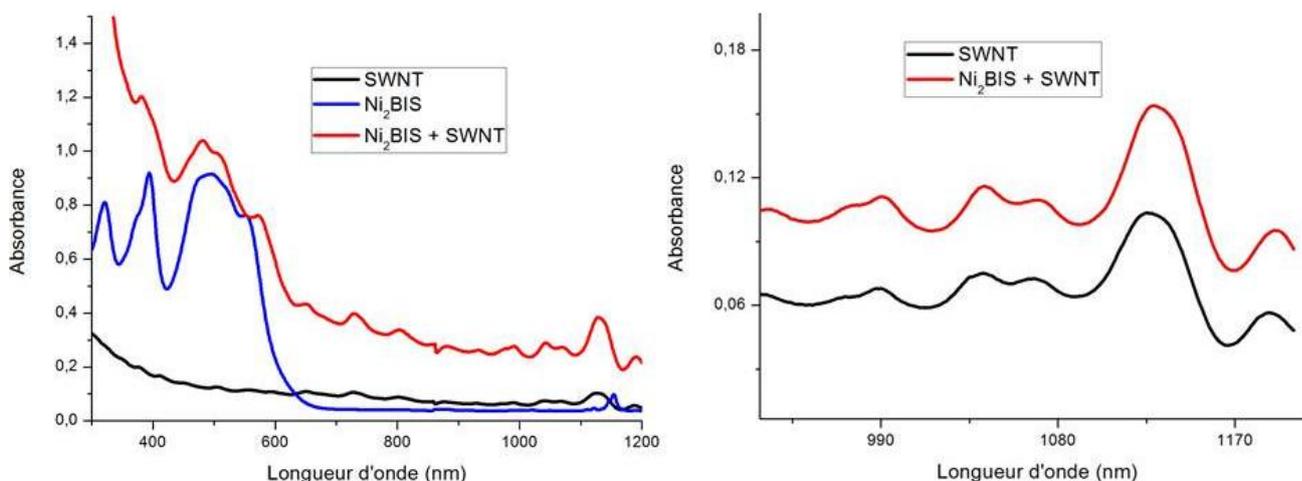


Figure 3.2.11 : A gauche, spectres d'absorption comparés d'un échantillon de SWNT dans un tampon pH 8 à 2% en masse de DOC (noir), d'une solution de Ni_2BIS dans du DCM (bleu) et du mélange des deux (rouge). A droite, agrandissement de la figure de gauche sur la gamme [940 nm-1200 nm].

Deux caractères similaires à ceux observés pour l'analogue de cuivre apparaissent. Sur la figure de gauche, les bandes d'absorption associées au complexe Ni_2BIS sont décalées vers les faibles énergies. Comme pour Cu_2BIS , les bandes de transfert de charge de type π - π^* ne sont presque pas, voire pas décalées une fois le mélange complexe-nanotube réalisé. Par contre, les bandes de transfert de charge entre le métal et le ligand sont affectées par l'introduction des SWNT, et on peut recenser des décalages et modifications plus importants que ceux enregistrés pour le complexe de cuivre. Ainsi, le large massif centré à 497 nm pour le complexe de nickel seul conduit à deux bandes situées respectivement à 482 et 506 nm ($\Delta\lambda = -15$ et $+9$ nm), tandis que celle initialement située à 552 nm se retrouve à 573 nm ($\Delta\lambda = 21$ nm). Sur la figure de droite, on observe pour les bandes d'absorption associées aux nanotubes de carbone des décalages en énergie identiques à ceux existant pour le Cu_2BIS pour chaque type de bande. Ceci permet d'avancer qu'il existe, comme pour l'analogue de cuivre, une

interaction non-covalente entre le Ni₂BIS et les nanotubes de carbone. Celle-ci semble impliquer les orbitales à transfert de charge Métal-Ligand du complexe et être à nouveau sélective de certains types (n,m) de SWNT. Les déplacements strictement identiques des bandes d'absorption associées aux nanotubes de carbone permettent d'affirmer que l'interaction existant a pour unique origine la structure de type aromatique du ligand BIS utilisé dans les deux complexes. Un sujet reste alors à éclaircir. En effet, les orbitales impliquées dans le transfert de charge au sein du complexe semblent fortement affectées par l'existence d'une interaction avec un nanotube de carbone, mais le nanotube lui-même semble peu affecté par la nature du métal en contact, ce qui laisse penser que celle-ci a peu d'effet sur l'interaction. Ce faible impact de la nature du métal peut sembler logique au vu des tailles relatives bien différentes des deux entités et donc de l'influence qu'elles peuvent avoir l'une sur l'autre. Cependant, il est également possible d'avancer une autre explication que celle basée sur les tailles relatives des deux entités. Il est concevable que l'origine de l'interaction réside uniquement dans la délocalisation électronique du système π des deux espèces, et que lors de l'approche du nanotube, la densité électronique localisée sur le métal soit directement affectée par un simple phénomène électrostatique, sans pour autant participer à une quelconque formation de liaison. Ce point concernant le rôle joué par le métal dans l'interaction est extrêmement intéressant, et dans le but de clarifier ce rôle, d'autres types de mesures peuvent être réalisées. Ceci sera développé dans le chapitre 4, notamment via des mesures de conduction réalisées au sein de nanotubes dans des dispositifs de type FET, car même si les mesures spectroscopiques sont fiables et semblent à priori montrer que le nanotube n'est pas ou peu affecté par la nature du métal au sein du complexe, il n'est pas impossible que des mesures électriques soient plus sensibles et plus adaptées au phénomène sondé et montrent le contraire.

Les mesures de photoluminescence (Fig. 3.2.12) associées à Ni₂BIS confirment les raisonnements précédents : on obtient sur les spectres réalisés les mêmes décalages en énergies pour les mêmes types (n,m) de nanotubes que pour le complexe de cuivre. Ainsi, le nanotube (7,6) est une nouvelle fois le plus affecté avec un $\Delta\lambda$ de 7 nm.

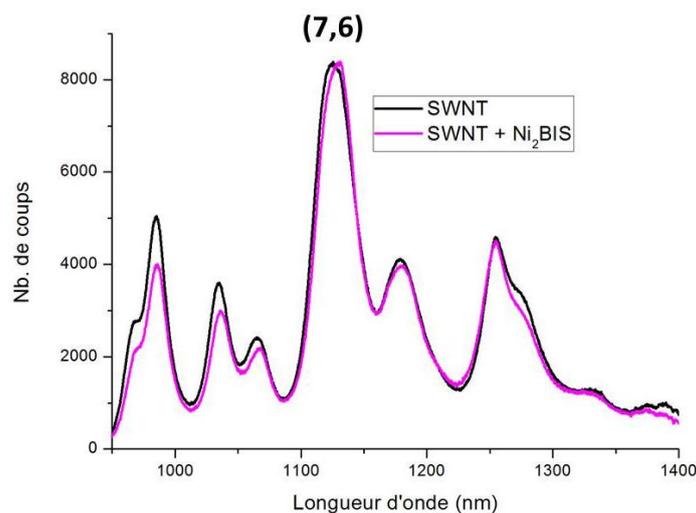


Figure 3.2.12 : Spectres d'émission comparés d'une suspension de nanotubes dans une solution tampon aqueuse de pH 8 à 2% en masse de DOC (noir) et de la même suspension à laquelle a été ajoutée une solution de Cu_2BIS dans du DCM (magenta). $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

Ces mesures, confrontées aux résultats de la littérature et à ceux obtenus pour le Cu_2BIS confirment l'existence d'une interaction sélective entre les complexes de Ni_2BIS et les nanotubes de carbone, tant au niveau des premiers (transfert métal-ligand) que des seconds (chiralité).

3.2.1.1.2.b RPE

Le nickel étant diamagnétique, les mesures RPE sur ce système ne présentent pas d'intérêt notable quant à la mise en évidence d'une éventuelle interaction entre le nanotube de carbone et ce complexe.

3.2.1.1.2.c Raman

Comme pour le complexe Cu_2BIS , les mesures effectuées par spectroscopie Raman sur le complexe de nickel ne s'avèrent pas efficaces pour prouver l'existence d'une interaction entre les nanotubes de carbone et la molécule. On peut voir sur la figure 3.2.13 qu'aucune modification véritablement significative n'est visible au niveau des bandes caractéristiques associées aux nanotubes de carbone, même si il semble que le signal correspondant aux complexes apparaisse sur le spectre des adduits vers 1422 cm^{-1} . La qualité de l'échantillon en est probablement à nouveau la cause.

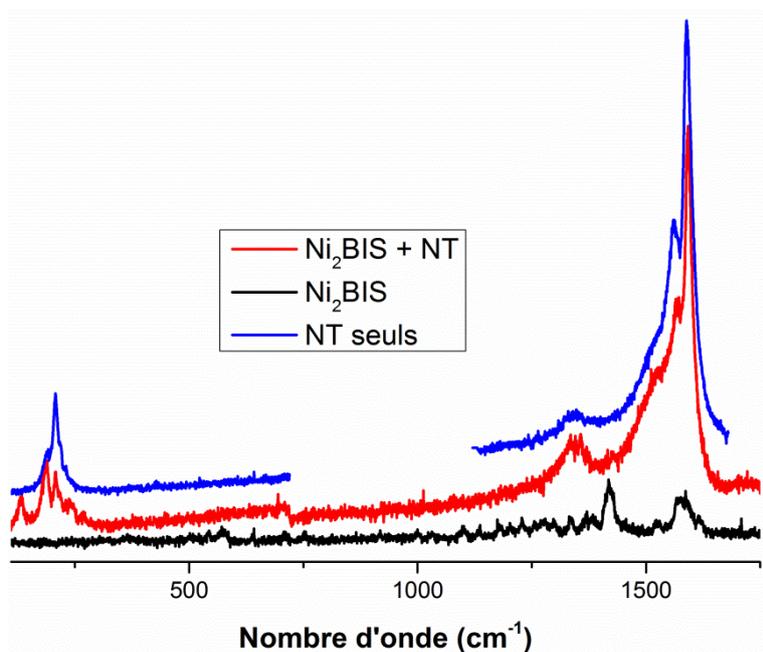


Figure 3.2.13 : Spectres Raman comparés de Ni₂BIS (rouge), d'un échantillon de nanotubes de carbone HiPCO purifiés (noir) et des deux espèces associées (bleu). $\lambda_{exc} = 514.5$ nm.

3.2.1.2 Ligand BS

Comme cela a été présenté au chapitre 2, le ligand BS est un bisalophen fonctionnalisé par des longues chaînes alkyl censées favoriser à la fois des interactions de π -stacking et des interactions hydrophobes entre les complexes de métaux de transition de type M₂BS et les nanotubes de carbone.

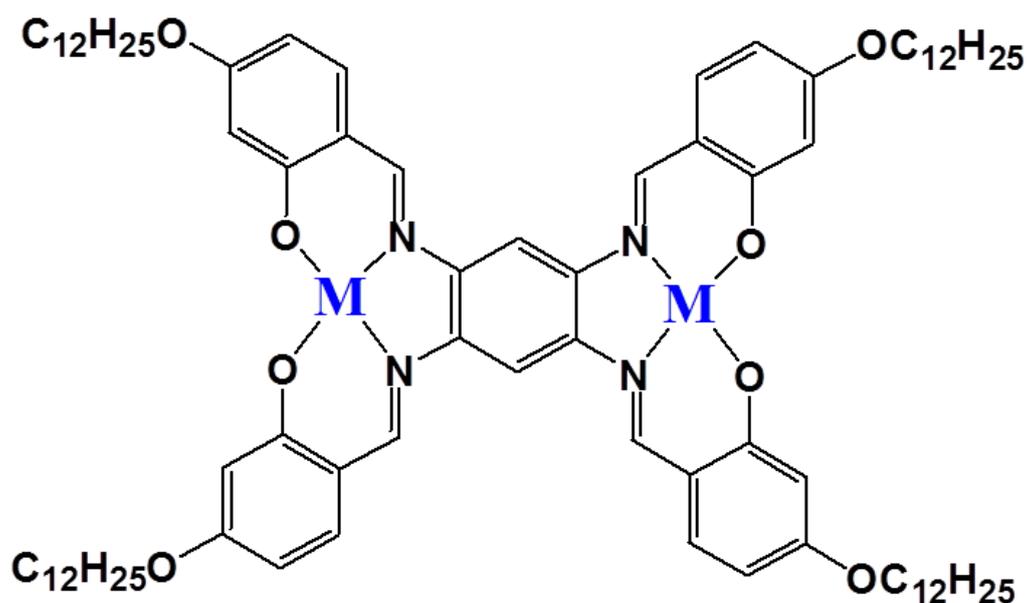


Figure 3.2.14 : Schéma des complexes de type M₂BS avec M = Cu, Ni.

A l'aide des méthodes d'assemblage utilisées pour les complexes de type M_2BIS ainsi que d'une nouvelle approche permise grâce aux modifications de squelette réalisées sur le bisalophen, la recherche d'une interaction entre les complexes de BS et les SWNT va être effectuée à l'aide de deux méthodes différentes. Les propriétés électroniques de Cu_2BIS et Ni_2BIS , présentées de façon indépendante au paragraphe précédent, se sont avérées être sujettes à des modifications similaires en ce qui concerne les études d'absorption / émission. Ainsi, par souci de clarté et en raison de la similarité des résultats obtenus pour les deux complexes, seul un d'entre eux sera présenté dans chacune des deux méthodes. De plus, étant donné que les mesures de RPE corroborent celles d'absorption/émission qui vont être présentées ci-dessous et qu'elles sont similaires à celles obtenues pour les complexes de BIS, elles ne seront pas présentées dans un souci d'allègement de l'exposé.

Grâce aux fortes propriétés hydrophobes des longues chaînes alkyl, deux types de méthodes vont être employées afin d'étudier l'interaction entre les complexes obtenus à partir du ligand BS et des nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique ($d \sim 1,4$ nm). Tout d'abord, les composés seront traités et analysés à l'aide de la méthode des micelles, puis une autre approche, consistant à mettre directement les complexes et les nanotubes en présence, mais sans l'intervention de surfactants, sera mise en œuvre. En effet, grâce à leurs 4 chaînes terminales de type $C_{12}H_{25}$ susceptibles de s'enrouler par interaction hydrophobe autour des parois externes des nanotubes, les complexes de BS peuvent jouer eux-mêmes le rôle de surfactant et peut-être individualiser les nanotubes de carbone.

3.2.1.2.1 Méthode des micelles

La méthode des micelles est appliquée aux deux complexes de Cu_2BS et de Ni_2BS selon le même protocole que celui utilisé dans le cas des complexes de BIS. Après évaporation du DCM, les suspensions obtenues sont analysées par spectroscopie UV-visible. Comme dans le cas des complexes Ni_2BIS et Cu_2BIS , on observe des modifications énergétiques des bandes d'absorption associées aux complexes de BS. Cependant, il est intéressant de noter que pour les deux complexes, les décalages en longueur d'onde $\Delta\lambda$ ont cette fois lieu vers les longueurs d'onde plus faibles et sont d'amplitude plus importante (Fig. 3.2.15).

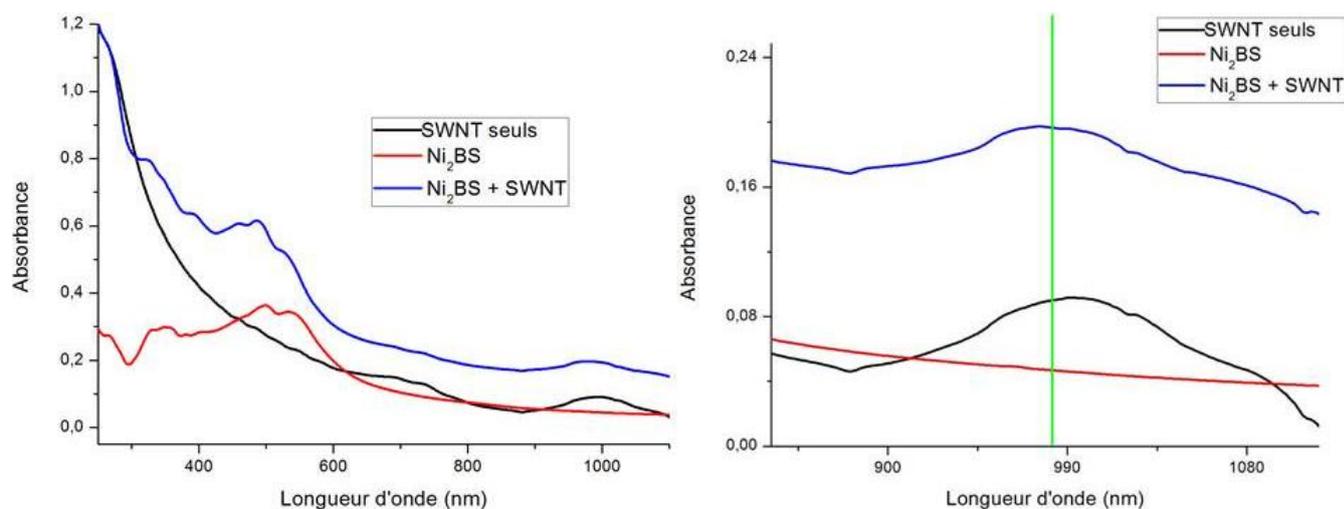


Figure 3.2.15 : A gauche, spectres d'absorption comparés d'un échantillon de SWNT dans un tampon pH 8 à 2% en masse de DOC (noir), d'une solution de Ni₂BS dans du DCM (rouge) et du mélange des deux (bleu). A droite, agrandissement de la figure de gauche sur la fenêtre de longueurs d'onde [840 nm-1100 nm].

Ainsi le massif initialement situé à 499 nm pour le Ni₂BIS est décalé et dédoublé à 488 et 460 nm ($\Delta\lambda = -11$ nm et $\Delta\lambda = -29$ nm) tandis que celui initialement à 537 nm se retrouve à 526 nm ($\Delta\lambda = -11$ nm). Pour l'analogie de cuivre des décalages légèrement plus faibles sont obtenus : les massifs situés à 461, 491 et 528 nm subissent des décalages vers les faibles longueurs d'ondes respectifs de 20, 12 et 9 nm respectivement. De la même manière que pour les complexes de BIS, ce sont les bandes de transfert de charge entre le métal et le ligand qui sont affectées, celles de type $\pi-\pi^*$ ne subissant aucune modification suite à l'assemblage des complexes sur les nanotubes de carbone. L'hypothèse selon laquelle les orbitales à fort caractère métallique seraient impliquées lors de l'interaction avec les nanotubes de carbone resurgit ici encore. Il est intéressant de noter que l'amplitude de ces décalages est plus importante ici que dans le cas des complexes à base du ligand sans les chaînes alkyl latérales. Ceci suggère soit que ces chaînes, en s'enroulant autour des nanotubes, rapprocheraient la partie bisalophen des parois du nanotube soit que l'interaction avec des nanotubes de plus gros diamètres (arc électrique ici, HiPCO pour les complexes de BIS) pourrait être plus importante.

L'interaction entre le nanotube et les complexes est une nouvelle fois confirmée par le déplacement spectral des bandes d'absorption associées aux nanotubes de carbone. Celles-ci subissent à nouveau des décalages énergétiques opposés à ceux présents pour les complexes de Cu₂BIS et de Ni₂BIS : $\Delta\lambda$ varie de 0 à -10 nm en fonction des bandes, celle située aux alentours de 983 nm étant la plus affectée.

Si ces deux premières observations confirment l'existence d'une interaction entre les complexes de BS et les nanotubes, il reste encore à comprendre pourquoi les déplacements spectraux sont si différents des précédents. Ceci peut très bien être dû à la double nature de l'interaction, à la fois de type π -stacking et hydrophobe. En effet, en supposant que les chaînes alkyles rapprochent le complexe du nanotube, une modification de conformation pourrait être envisagée et conduire à des déplacements spectraux de type solvatochrome assez différents (la conformation des complexes peut avoir d'importants effets sur la délocalisation électronique de l'ensemble). Le rôle de l'oxygène des chaînes latérales, fort d'un caractère mésomère donneur et inductif attracteur vis-à-vis des cycles aromatiques du ligand bisalophen n'est pas non plus à exclure quant à l'interprétation des résultats. Cependant, en raison de la complexité du système étudié, des raisonnements simples sont trop limités et seuls des calculs théoriques permettraient de trancher ici. Faute de temps et de code apte à décrire le système, ceux-ci n'ont pu être réalisés mais restent un des objectifs de notre équipe dans un futur proche.

L'existence d'une interaction est à nouveau confirmée par une troisième observation, cette fois associée au spectre de photoluminescence des solutions de complexe-SWNT obtenues après excitation lumineuse (Fig. 3.2.16).

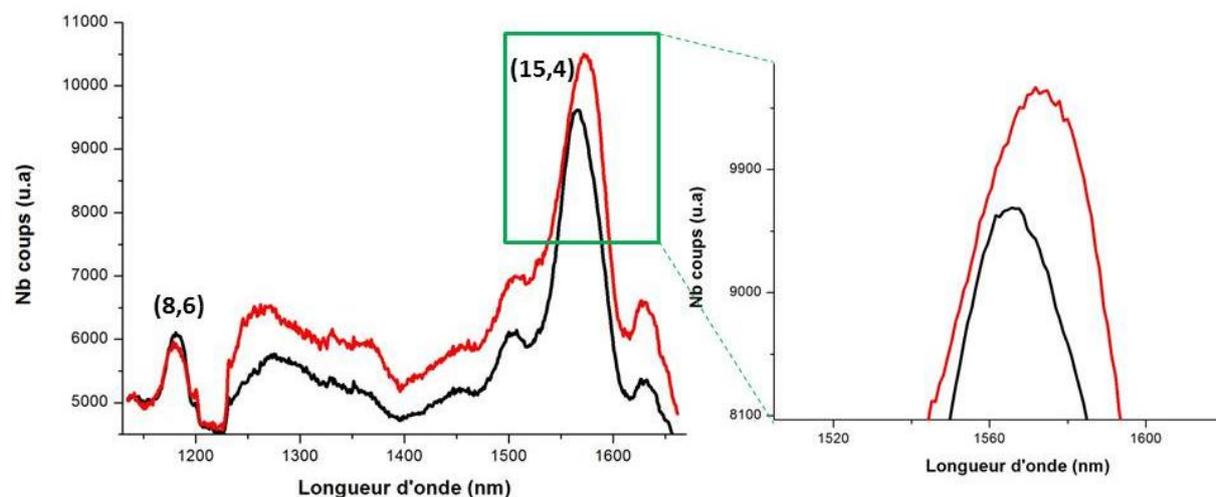


Figure 3.2.16 : A gauche, spectre d'émission comparés d'une suspension de nanotubes dans une solution tampon aqueuse de pH 8 à 2% en masse de DOC (noir) et de la même suspension à laquelle a été ajoutée une solution de Ni₂BS dans du DCM (rouge). A droite, agrandissement du spectre précédent sur la fenêtre [1500 nm – 1620 nm].

Dans cet échantillon de nanotubes obtenus par arc électrique, on distingue nettement deux types (n,m) de nanotubes : les (8,6) et les (15,4)^[15]. Alors qu'aucun décalage n'est

observable dans le premier cas, la bande d'émission associée aux nanotubes de type (15,4) est significativement décalée vers les basses énergies de façon identique pour le Ni₂BS et le Cu₂BS. Le décalage en longueur d'onde enregistré est $\Delta\lambda = 11$ nm. Cette variation de décalage des bandes d'émission en fonction de la chiralité du nanotube montre une nouvelle fois que l'adsorption des complexes se fait de manière sélective sur les nanotubes de carbone.

Cette analyse spectroscopique de la mise en présence de complexes basés sur le ligand BS et de nanotubes de carbone selon la méthode des micelles permet de dégager plusieurs interprétations et hypothèses. Tout d'abord, et étant donné que ceci a déjà été montré pour les complexes de BIS, les décalages énergétiques observés tant en absorption qu'en émission, que ce soit pour les molécules ou pour les SWNT, ainsi que les résultats de la RPE, permettent d'affirmer qu'il existe une interaction non-covalente entre les nanotubes et Ni₂BIS / Cu₂BIS. Ensuite, cette interaction semble à nouveau affecter exclusivement les bandes responsables des transferts de charge Métal-Ligand au sein des complexes. Cependant, les décalages spectraux des nanotubes de carbone paraissent eux indépendants du métal présent dans le complexe. Il est alors possible de formuler la même hypothèse que dans le cas du ligand BIS pour expliquer ces deux observations a priori contraires. Ce sont les électrons du système π du complexe et les chaînes alkyl qui participent à l'adsorption des molécules sur les SWNT, et les orbitales de type « d » du métal n'ont pas ou peu d'influence dans la création de cette interaction. Par contre, lors de l'approche du nanotube de carbone, la densité électronique du métal peut « ressentir » celle du SWNT et en être affectée. Des mesures électriques réalisées dans le chapitre suivant tenteront de confirmer cette hypothèse. Dans le cas où le métal interviendrait effectivement dans la création de l'interaction complexe-SWNT, cette non-sensibilité des propriétés électroniques des nanotubes de carbone au métal pourrait trouver son explication dans la grande différence de taille entre les deux entités en présence, et donc dans la moindre influence des complexes sur les SWNT.

3.2.1.2.2 Autre méthode : M₂BS en tant que surfactant

Les complexes M₂BS possèdent des chaînes alkyles latérales susceptibles de jouer le même rôle que celui d'un surfactant : solubiliser de façon individuelle les nanotubes de carbone. Afin de vérifier le potentiel solubilisant de ces complexes, ceux-ci ont été mis en présence de nanotubes de carbone dans un solvant adapté et soumis à des ultrasons afin d'obtenir une suspension composée uniquement d'assemblages du type M₂BS-SWNT.

Pour cela, une solution à 5.10^{-4} mol.L⁻¹ de Cu₂BS (ou de Ni₂BS) dans 10 mL de dichlorométhane a été réalisée. A cette solution ont été ajoutés directement 3 mg de nanotubes de carbone obtenus par arc électrique. Cette solution a ensuite été soumise aux ultrasons pendant deux heures (bain à ultrasons), puis centrifugée à 60000 g pendant 5 minutes. Le surnageant est prélevé et analysé. Il est constitué d'une suspension noire de l'ensemble SWNT-complexe (Fig. 3.2.17).



Figure 3.2.17 : Photographies d'un échantillon de SWNT dans du DCM (gauche) et du surnageant de ce même échantillon dans du DCM en présence du complexe de Cu₂BS.

L'aspect de la solution est à lui seul une preuve du succès de la solubilisation des nanotubes de carbone à l'aide des complexes. Il est intéressant de noter que les suspensions obtenues sont très stables dans le temps : après 3 mois, elles ont toujours le même aspect. Cependant, seules les mesures spectroscopiques d'absorption et d'émission permettront de déterminer si les nanotubes présents dans la suspension sont individualisés ou non.

Les spectres d'absorption de Cu₂BS et Ni₂BS seuls ont déjà été présentés, et ceux correspondant aux assemblages sur les nanotubes ont été réalisés directement à partir des échantillons réalisés ci-dessus. Les nanotubes de carbone n'étant quant à eux pas solubles dans le dichlorométhane, aucun spectre associé aux SWNT seuls dans les conditions expérimentales choisies n'a pu être réalisé. Les résultats d'absorption obtenus pour le complexe Cu₂BS sont présentés sur la figure 3.2.18. Ceux-ci sont reproductibles pour l'échantillon initial, même trois mois après la première mesure effectuée.

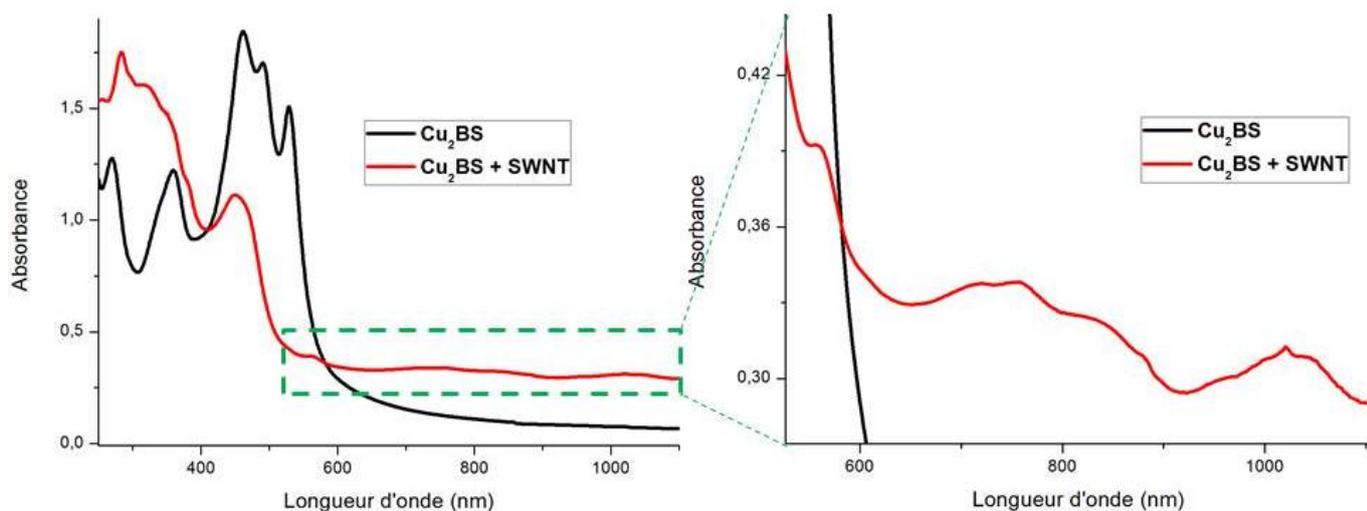


Figure 3.2.18 : Spectres d'absorption comparés d'une solution de Cu_2BS dans du DCM et de cette même solution en présence de nanotubes de carbone (gauche) et agrandissement de ces spectres sur la gamme de longueurs d'onde [580 nm- 1200 nm].

De nombreuses modifications supplémentaires apparaissent sur ce spectre par comparaison avec celles obtenues par la méthode des micelles. Effectivement, en sus des décalages de bandes précédemment observés, on note cette fois la quasi-disparition de certaines des transitions qui étaient observables pour les complexes seuls. Concernant les décalages énergétiques observables, on en recense plusieurs : le massif initialement situé à 269 nm dans Cu_2BS est décalé à 283 nm lors de l'assemblage ($\Delta\lambda = 14$ nm), celui à 461 nm se retrouve à 450 nm ($\Delta\lambda = -11$ nm) et celui à 528 nm apparaît à 560 nm ($\Delta\lambda = 31$ nm) une fois les complexes greffés sur les SWNT. Ces modifications sont très différentes de celles observées grâce à la méthode des micelles. Tout d'abord, on s'aperçoit cette fois que même si les bandes associées aux transferts de charges entre le métal et les ligands sont les plus affectées, les bandes associées aux transferts de charge de type $\pi-\pi^*$ sont également sujettes à des modifications. Ensuite, il apparaît assez nettement que le décalage en énergie associé aux bandes de transfert de charge entre le métal et le ligand est bien plus important en valeur absolue que précédemment (30 nm contre 9, soit 134.5 meV contre 40.8). Un phénomène d'inhibition de certaines de ces bandes semble également apparaître. Ainsi, la bande initialement située à 528 nm est sujette à une forte diminution d'intensité, en plus d'un décalage énergétique important.

Enfin, en observant plus attentivement la figure 3.2.15, on s'aperçoit que des bandes correspondant à des absorbances plus faibles apparaissent sur le spectre d'absorption du mélange des deux espèces entre 650 et 1200 nm. Ces bandes, absentes pour le Cu_2BS seul et

pour toute solution où les nanotubes forment uniquement des fagots, sont caractéristiques d'une individualisation (au moins partielle) des nanotubes de carbone par les complexes. Les bandes visibles correspondent alors à différents types (n,m) de nanotubes de carbone. Cette observation, couplée à une mesure de photoluminescence réalisée sur le même échantillon (Fig. 3.2.19), est à elle seule suffisante pour prouver l'existence d'un assemblage des complexes Cu_2BS et Ni_2BS sur les nanotubes de carbone.

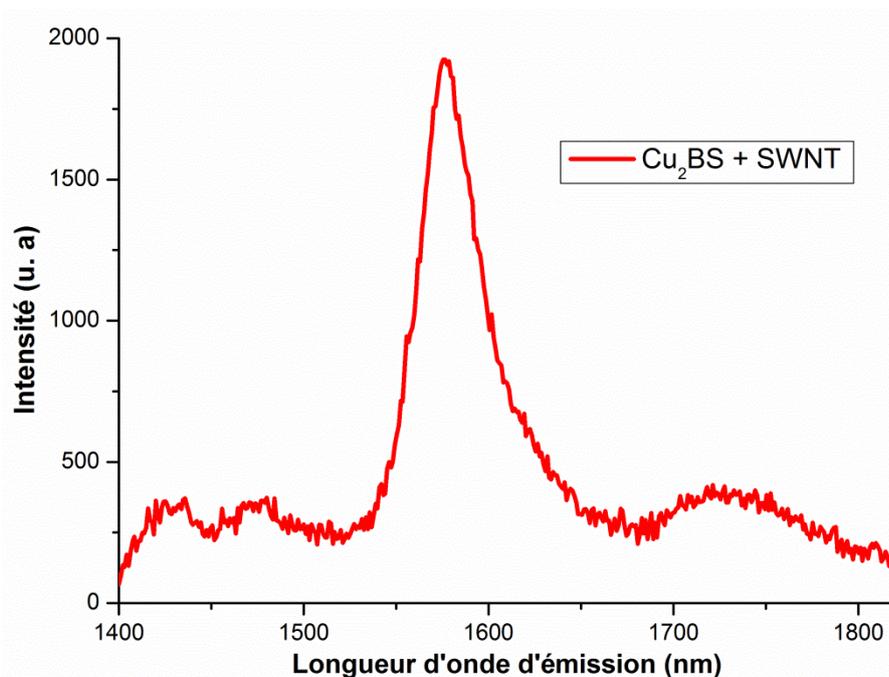


Fig. 3.2.19 : Spectre d'émission d'une solution de Cu_2BS et de nanotubes de carbone CoMoCAT dans du dichlorométhane sans surfactant. $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

Il est possible d'avancer des hypothèses quant à l'interprétation de ces phénomènes. Etant donné que le système est radicalement différent de celui étudié par la méthode des micelles, il paraît assez logique de s'attendre à des résultats différents. Les « micelles » qui sont utilisées appartiennent cette fois directement au ligand du complexe, ce qui devrait rapprocher sensiblement celui-ci des nanotubes de carbone et favoriser son interaction avec ces derniers. Dans ce cas, des phénomènes qu'on ne pourrait observer autrement (transfert d'énergie) sont susceptibles de se produire. L'amplitude relative des décalages pourrait elle aussi s'expliquer par la force relative des interactions existant. En effet, dans le cas de la méthode des micelles, celles-ci entrent en compétition avec les chaînes alkyles des complexes pour réaliser des interactions de type hydrophobe avec les nanotubes de carbone. Ceci pourrait gêner l'obtention d'une géométrie d'assemblage idéale où les quatre chaînes alkyl du complexe seraient enroulées autour du nanotube et où le complexe serait de ce fait plus proche du

nanotube de carbone. On aurait alors des cas intermédiaires associés à des énergies d'interaction plus faibles où une, deux ou trois de ces chaînes seulement seraient enroulées autour du SWNT. Dans le cas sans surfactant, l'obtention d'une géométrie idéale serait plus aisée, ce qui conduirait à des décalages en énergie plus importants.

Cette hypothèse permettrait également d'expliquer pourquoi cette fois les bandes de transfert de charge de type π - π^* sont aussi affectées. Etant donné que les molécules seraient dans une géométrie d'équilibre où le corps du complexe serait plus proche du SWNT, les orbitales π directement impliquées dans l'interaction verraient leurs énergies modifiées par ce π -stacking « forcé ».

Il faut mentionner ici aussi qu'étant donné que les SWNT sont de diamètres différents, leurs niveaux d'énergie le sont également, ce qui est susceptible de modifier la nature de l'interaction entre les deux entités et des transitions associées.

Dernière hypothèse permettant d'expliquer cette modification des transitions propres au squelette carboné du complexe, celle de la présence d'oxygènes aux points de départ des chaînes alkyl latérales. En effet, ces derniers sont directement engagés dans des forts effets de délocalisation électronique (effet mésomère donneur et inductif attracteur) avec les cycles aromatiques du ligand BS. La délocalisation électronique au sein de la partie générant l'interaction de π -stacking change alors par rapport à celle du ligand BIS, ce qui peut également influencer l'interaction globale de π -stacking entre le nanotube et les molécules.

A nouveau, seuls des calculs théoriques sont à même de nous renseigner sur l'origine exacte des phénomènes expérimentaux observés. Cependant la démarche est longue et fastidieuse et bien qu'ils soient en cours actuellement, nous n'avons pas encore accès à leurs résultats.

Pour conclure, cette méthode, différente de celles dite des micelles, s'avère être bien plus efficace pour prouver l'existence d'une interaction entre les complexes et les nanotubes puisqu'elle permet d'individualiser partiellement ceux-ci et d'observer leurs propriétés spectroscopiques caractéristiques. Elle permet également, en donnant lieu à une géométrie d'équilibre où les complexes sont plus proches des nanotubes, d'observer des phénomènes optiques plus marqués (décalages énergétiques, modification des transferts de type π - π^*), voire même un transfert d'énergie des molécules vers les nanotubes. Ce dernier point pourrait faire l'objet de manipulations plus poussées et chronophages, et sera sans aucun doute étudié dans un futur proche par notre équipe de recherche.

3.2.1.2.3 Raman

Les systèmes obtenus par la deuxième méthode semblent plus à même de conduire à des résultats intéressants en spectroscopie Raman car les complexes sont mieux assemblés sur les nanotubes de carbone et probablement plus proches de ceux-ci. Ainsi, dans ce cas particulier, des mesures ont été réalisées sur trois types d'échantillons : des nanotubes obtenus par arc électrique (dépôt solide sur une lame de verre), des complexes de Cu_2BS (dépôt solide sur une lame de verre) et des complexes de Cu_2BS assemblés sur les nanotubes de carbone obtenus par arc électrique (dépôt d'une goutte de la solution obtenue dans la partie précédente sur une lame de verre). Les spectres comparés sont présentés sur la figure 3.2.20.

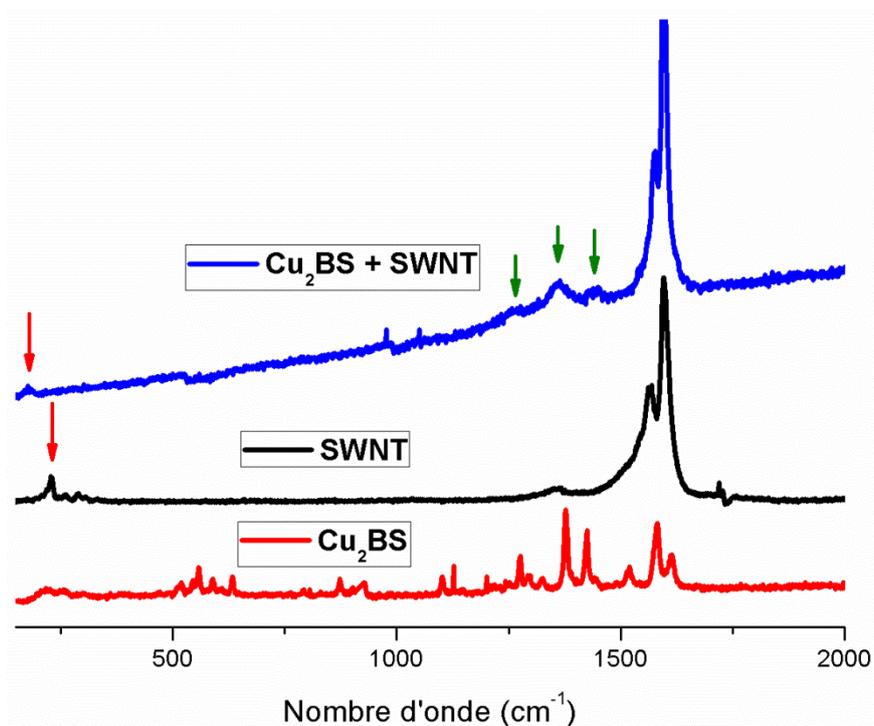


Figure 3.2.20 : Spectres Raman d'un échantillon de nanotubes de carbone obtenus par arc électrique, de complexes Cu_2BS et de complexes Cu_2BS assemblés sur les nanotubes de carbone. $\lambda_{\text{exc}}=457.9$ nm.

Le spectre des nanotubes de carbone (en noir) est caractéristique de ces espèces et l'on peut voir comme précédemment les différents modes RBM (flèches rouges), D et G. Le spectre Raman de la molécule de Cu_2BS seule (en rouge) présente de nombreuses bandes caractéristiques des différents modes de vibration des liaisons au sein du complexe. Bien qu'il soit extrêmement intéressant de déterminer à quels modes du complexe correspondent exactement ces bandes, ce n'est pas l'objet de nos travaux et nous nous sommes plutôt

focalisés sur les preuves de l'existence d'une interaction entre les molécules et les SWNT à l'aide du Raman. En comparant les deux spectres précédents à celui pour lequel les complexes de Cu₂BS sont assemblés sur les nanotubes de carbone, plusieurs informations attestant de l'efficacité de l'assemblage apparaissent. Tout d'abord, quatre des modes RBM initialement présents pour les nanotubes de carbone seuls (228.7, 259.9, 288.4 et 305.4 cm⁻¹) disparaissent sur le spectre des adduits au profit d'un autre mode initialement présent sur le spectre des nanotubes (177 cm⁻¹) mais peu intense par rapport aux autres. Il y a donc une modification de ces modes lors de l'interaction des SWNT avec les complexes qui provoque l'inhibition de certains d'entre eux. Ensuite, de nouvelles bandes qui n'apparaissent pas sur le spectre des SWNT sont visibles au niveau du spectre des adduits à 1264, 1360 et 1441 cm⁻¹ (flèches vertes). Celles-ci correspondent probablement à certains des modes de la molécule qui ont été modifiés à la suite de l'interaction avec les nanotubes de carbone. Toutes ces observations permettent d'avancer que les complexes ont bien été assemblés sur les nanotubes de carbone. Ainsi, le Raman, en tant que méthode indépendante de la précédente permet de confirmer qu'il existe une interaction entre les deux entités.

3.2.1.3 Conclusions sur l'assemblage des complexes de bisalophen

Des mesures spectroscopiques indépendantes (optique, RPE et Raman) ont montré que les complexes dérivés du bisalophen se prêtaient particulièrement bien à l'assemblage non-covalent sur les nanotubes de carbone. Au-delà des nombreuses preuves expérimentales avancées (décalages énergétiques significatifs, présence conjointe des deux signaux caractéristiques pour l'adduit, individualisation des nanotubes...), certains autres aspects obtenus comme conséquences de l'assemblage s'avèrent extrêmement intéressants. Ainsi, il apparaît de façon quasi systématique que les bandes de transfert de charge entre le métal et le ligand sont affectées par l'assemblage des complexes sur les nanotubes de carbone. Ceci pourrait signifier que le métal est affecté par l'interaction avec les nanotubes de carbone, ce qui serait extrêmement intéressant dans l'optique d'étudier l'existence d'un couplage électronique entre les nanotubes et les métaux au sein des complexes. La nature du métal aurait alors un impact très important sur ce couplage, ce qui pourrait, à terme, se révéler très utile pour observer des phénomènes d'interaction de type spin/électron. On observe également une sélectivité dans l'interaction entre les nanotubes de carbone et les complexes de bisalophen : les bandes d'émission associées aux différents types (n,m) de tubes subissent des

décalages énergétiques lors de l'assemblage ainsi que des variations d'intensité qui laissent penser qu'il peut exister des phénomènes de transfert de charge ou de greffage sélectifs en fonction de la chiralité des SWNT. Cette sélectivité est un sujet extrêmement intéressant et qui fait l'objet de recherches intensives dans de nombreux groupes de recherche. Cependant, étudier précisément ce phénomène représente un travail très important et sort du cadre de nos travaux. Il est probable que notre équipe de recherche cherchera dans l'avenir à déterminer l'origine exacte de cette sélectivité.

Tous ces aspects recherchés et mentionnés ci-dessus, et notamment l'existence de transferts de charges, seront étudiés de façon plus poussée grâce à l'utilisation de dispositifs électroniques de type CNFET. Ceux-ci permettront de sonder l'interaction électronique existant entre un nanotube de carbone et les complexes de type bisalophen, et à l'aide de ces mesures nous chercherons à faire ressortir le rôle du métal et la nature des phénomènes conséquents à l'obtention d'un assemblage. L'ensemble de ces travaux sur ces complexes prometteurs sera décrit dans le chapitre 4.

3.2.2 Cas des complexes de salophen

Les complexes de salophen se sont révélés être moins intéressants que ceux de bisalophen. Ainsi, que ce soit par spectroscopies optiques ou par RPE, aucune preuve tangible de l'obtention d'un assemblage lors de la mise en présence de nanotubes de carbone et de complexes du type $\text{Ln}_2(\text{salophen})_3$ n'a pu être obtenue. Les résultats observés à l'aide de la spectroscopie optique (la plus déterminante des deux méthodes) sont présentés uniquement dans le cas des complexes de $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$, les observations étant similaires pour leur analogues.

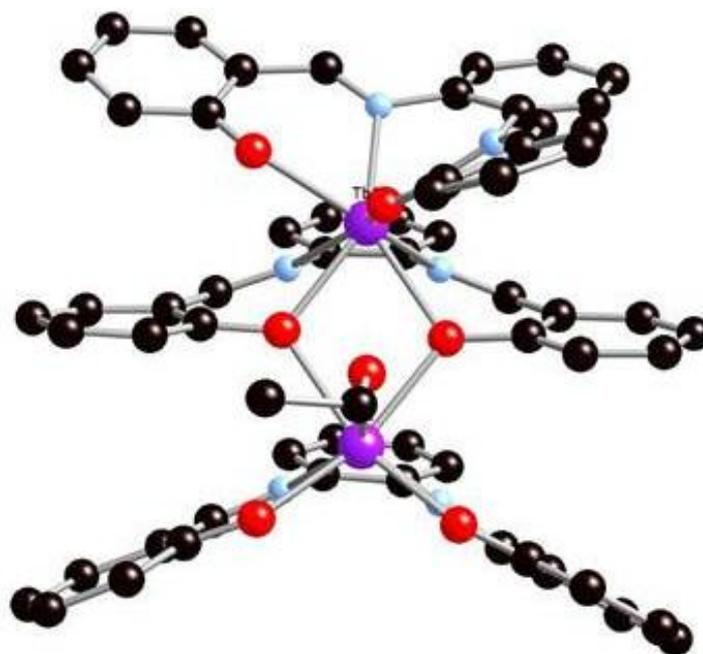


Figure 3.2.21: Structure du complexe $[Tb_2(salophen)_3]$

Les échantillons de nanotubes de carbone utilisés, la solution de $[Tb_2(salophen)_3]$ et celle contenant le mélange des deux sont réalisés comme précédemment via la méthode des micelles et l'utilisation d'ultrasons. Les spectres d'absorption comparés sont reportés sur la figure 3.2.22.

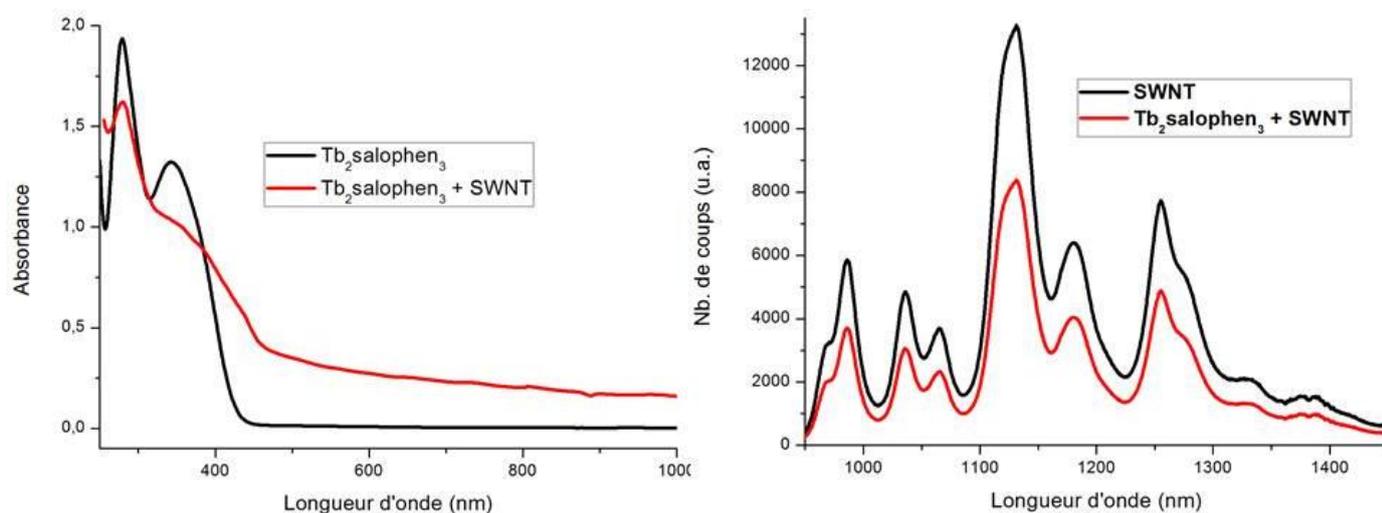


Figure 3.2.22 : A gauche, spectres d'absorption comparés d'une solution de $Tb_2(salophen)_3$ dans du DCM (noir) et de la même solution à laquelle a été rajoutée une suspension de SWNT dans un tampon aqueux à pH 8 et 2% en masse de DOC (rouge). A droite, spectre de photoluminescence comparé des deux mêmes solutions.

Comme pour les complexes de $[M_2(\text{bisalophen})]$, la comparaison des spectres d'absorption du $[\text{Tb}_2\text{salophen}_3]$ et de l'ensemble $[\text{Tb}_2\text{salophen}_3]$ -SWNT nous renseigne sur la possibilité de l'existence d'une interaction entre ces deux types d'espèces. L'absence de décalage énergétique tant pour les bandes d'absorption de $\text{Tb}_2\text{salophen}_3$ que pour celles associées aux nanotubes de carbone conduit à affirmer que le complexe en question ne s'adsorbe pas de façon efficace sur les nanotubes de carbone. Ceci est confirmé par l'étude du spectre de photoluminescence de l'ensemble sur lequel aucun décalage significatif n'est observable par rapport à celui des SWNT seuls en suspension. Ces résultats, couplés à ceux obtenus pour d'autres complexes de type $[\text{M}(\text{salophen})]^{2+}$ (non-présentés), montrent que dans le cas où le ligand de base est le salophen, l'assemblage souhaité n'est pas obtenu, et ce quel que soit la nature du lanthanide inséré dans la structure de type $[\text{Ln}_2(\text{salophen})_3]$. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante : la délocalisation électronique au niveau du ligand salophen n'est pas suffisante pour générer un assemblage stable des complexes sur les SWNT à l'aide d'interactions de π -stacking.

Il reste un complexe analogue du précédent à considérer, celui de $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$. Cependant aucune des méthodes déployées jusque-là n'est applicable pour cette espèce en raison de sa très forte insolubilité dans la plupart des solvants connus. Il sera pourtant étudié dans le cadre des mesures de transport électronique effectuées dans le chapitre 4. En effet, même s'il est basé sur le ligand salophen qui ne semble pas s'adsorber de façon efficace sur les parois des nanotubes de carbone, la charge globale négative de ce complexe est un facteur nouveau à prendre en considération car il n'était pas présent pour l'ensemble des complexes étudiés jusqu'à lors. Cette charge négative, couplée aux faibles propriétés de π -stacking du salophen, pourrait éventuellement avoir un rôle dans la création d'une interaction non-covalente conduisant à des édifices complexe-SWNT stables. Seules les mesures sur solides réalisées dans le cas des CNFET permettront de statuer quant à cette éventuelle possibilité d'assemblage.

Il a été brièvement montré ici que les complexes neutres de salophen comme les dinucléaires de type $[\text{Ln}_2(\text{salophen})_3]$ où Ln est un lanthanide, ne peuvent pas être assemblés de façon efficace par interaction non-covalente sur les nanotubes de carbone. Ceci a été attribué à la trop faible interaction de π -stacking résultant de la délocalisation électronique limitée au sein du ligand salophen. Cependant, étant donné que le complexe dinucléaire d'Holmium semble présenter des propriétés de molécule aimant, il peut être intéressant d'étudier le couplage électronique existant entre ce type de complexe et les propriétés de

transport des nanotubes de carbone. Enfin, un cas n'ayant pu être analysé ici le sera dans le prochain chapitre : celui du complexe $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ chargé négativement. Les mesures de transport au sein de dispositifs de type CNFET montreront si une éventuelle interaction avec les SWNT est possible pour cette molécule combinant deux caractères particuliers (charge et système π).

3.2.3 Cas du complexe avec un pyrène et des POM

3.2.3.1 Cas des POM

Le $\text{Co}_7\text{-Ale-Napht}$ est un POM qui peut s'avérer extrêmement intéressant afin d'étudier un éventuel couplage magnéto-électronique puisqu'il possède la propriété de blocage de l'aimantation à basse température.

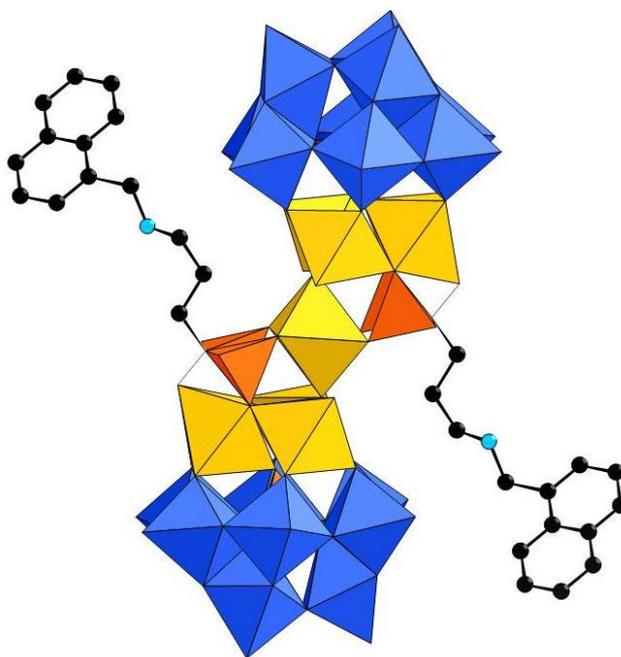


Figure 3.2.23 : Schéma du $\text{Co}_7\text{-Ale-Napht}$

Avant de se pencher sur des études de ce type, il est nécessaire de s'assurer qu'il va s'assembler de façon efficace sur les nanotubes de carbone. Les ramifications latérales du POM constituées de naphtalènes devraient favoriser l'existence d'interactions de π -stacking

avec les SWNT. La méthode la plus efficace, apparue lors de l'étude des complexes de BS, qui permet de déterminer si les POM s'assemblent sur les nanotubes consiste à réaliser un mélange contenant les deux espèces et à vérifier si l'on obtient une suspension de nanotubes de carbone. Ainsi, 15 mg de Co₇-Ale-Napht sont dissous dans 10 mL d'acétonitrile et 3 mg de nanotubes synthétisés par arc électrique y sont ajoutés. L'ensemble est soumis aux ultrasons pendant 2h puis centrifugée à 60000 g pendant 5 minutes. Les différents aspects de la solution sont présentés en figure 3.2.24.

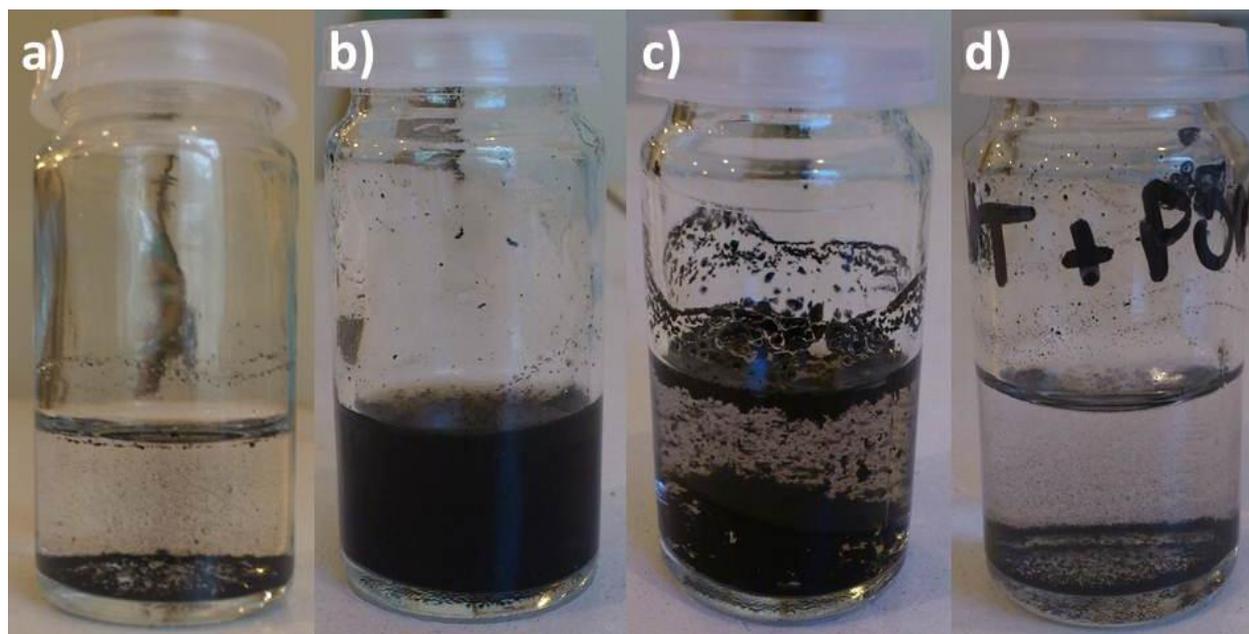


Figure 3.2.24 : Photographies a) d'un échantillon de nanotubes de carbone dans de l'acétonitrile après soumission aux ultrasons, b) du même échantillon auquel a été ajouté le Co₇-Ale-Napht après soumission aux ultrasons et c) après centrifugation, d) d'un échantillon de nanotubes de carbone dans de l'acétonitrile en présence du POM Co₇-Ale (sans naphthalène) après soumission aux ultrasons.

Deux phénomènes apparaissent lors de la mise en présence de ces deux espèces. Tout d'abord, il est clair, au vu de l'aspect de la solution obtenue après l'utilisation d'ultrasons par rapport à celui de la solution sans POM, que ces derniers permettent de solubiliser au moins partiellement les nanotubes de carbone. Il existe donc une interaction entre les POM et les SWNT et celle-ci, en comparant les aspects d'une solution de SWNT-Co₇-Ale-Napht et d'une solution de SWNT-Co₇-Ale, peut être directement attribuée à la présence des groupes naphthalènes dans la structure du POM. Ensuite, que ce soit suite à l'utilisation d'une centrifugeuse ou d'ailleurs en attendant pendant une période suffisamment longue (de l'ordre de quelques semaines), on s'aperçoit que les nanotubes initialement solubilisés ont tendance à

se réagréger sous forme d'amas flocculeux et à se déposer au fond du récipient utilisé. Ceci suggère que la solubilisation observée des SWNT ne correspond pas pour autant à une individualisation de ceux-ci. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de photoluminescence ont été réalisées sur l'échantillon obtenu avant centrifugation. Le résultat est sans appel : aucun signal attribuable à des nanotubes de carbone individualisés n'est observable sur les spectres.

Ces premières observations permettent donc de prouver l'existence d'une interaction entre les nanotubes de carbone et les POM ramifiés par des naphtalènes. Cependant, au contraire du cas des complexes de M₂BS, celle-ci ne permet pas l'individualisation des nanotubes de carbone. Ceci montre deux choses importantes : que le π -stacking et l'interaction hydrophobe sont bien deux effets permettant d'obtenir des fonctionnalisations de nanotubes de carbone, mais que ce dernier effet semble, au-delà d'une certaine longueur de chaîne alkyl (voir 2.4), permettre une meilleure adsorption des molécules sur la surface des SWNT puisqu'il peut conduire à une individualisation de ces tubes (cas du ligand BS).

Deux objectifs découlent de ces observations. Le premier consiste, maintenant que l'interaction entre le C₀₇-Ale-Napht et les SWNT est prouvée, à sonder l'éventualité d'un couplage électronique (et à terme d'un couplage magnéto-électronique) entre les deux entités à l'aide de mesures de transport qui seront réalisées dans le chapitre suivant. Le second, qui sort du cadre de cette thèse et sera probablement réalisé dans un futur proche par notre équipe de recherche, serait de synthétiser un POM possédant des longues chaînes alkyl latérales (> C₁₂) qui permettraient cette fois d'obtenir l'individualisation des nanotubes de carbone et donc une meilleure interaction SWNT-POM pouvant générer un meilleur couplage des propriétés des deux espèces.

3.2.3.2 Cas du complexe avec un pyrène

Le complexe de Ru-Bpy-cT-Pyr, comme les complexes de type BS et les POM, permet d'obtenir directement une solubilisation des nanotubes de carbone en solution (Fig. 3.2.25). Cependant, de la même façon que pour les POM, même s'il existe une interaction entre le complexe de ruthénium et les nanotubes de carbone, celle-ci ne permet pas l'individualisation de ces derniers (absence de bandes d'émission en photoluminescence).

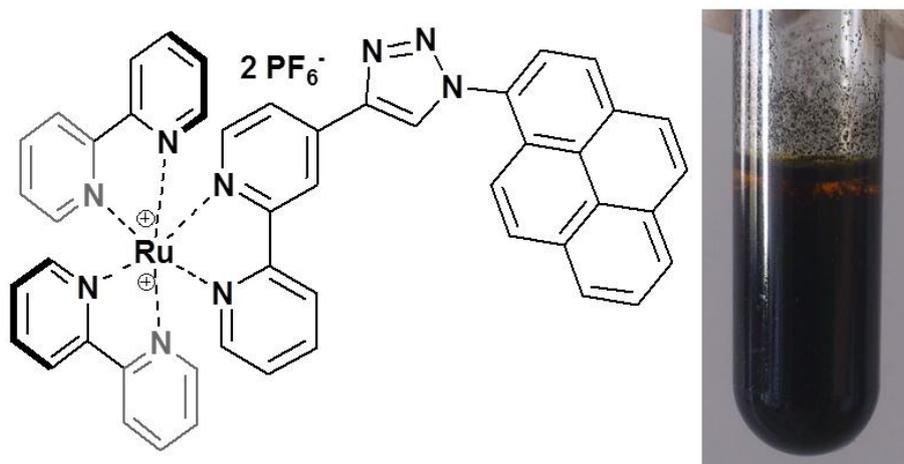


Figure 3.2.25 : Schéma du complexe Ru-Bpy-cT-Pyr et photographie d'une solution de nanotubes de carbone en présence de ce complexe dans du dichlorométhane.

La méthode des micelles est alors appliquée afin de sonder l'effet de cette interaction entre les molécules et les nanotubes de carbone. Un protocole identique à ceux déjà réalisés auparavant est réalisé à partir du complexe et de nanotubes HiPCO. Les spectres d'absorption comparés et les cartes de photoluminescences sont représentés sur la figure 3.2.26.

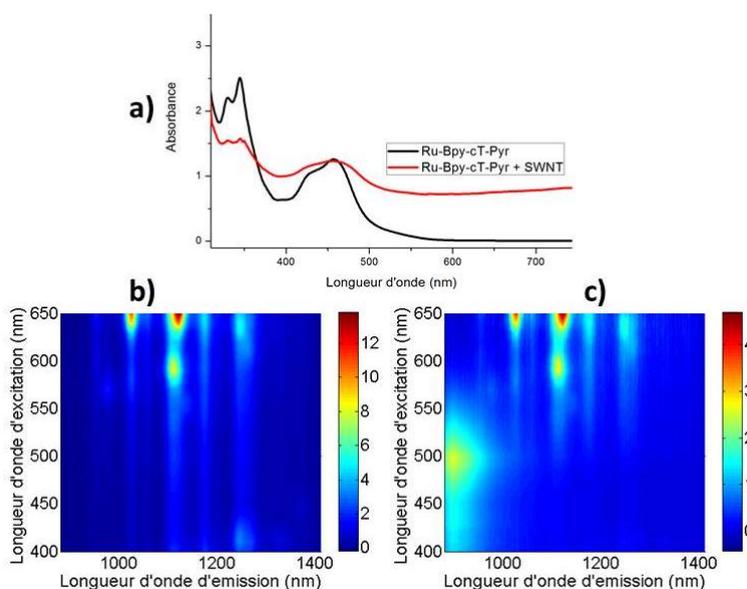


Figure 3.2.26 : a) Spectres d'absorption comparés du complexe Ru-Bpy-cT-Pyr dans du DCM (noir) et d'une suspension de nanotubes de carbone dans un tampon aqueux à pH 8 et 2% en masse de DOC auquel a été ajouté le complexe précédent dans du DCM. b) Carte de PLE d'un échantillon de nanotubes HiPCO en suspension dans un tampon aqueux à pH 8 et 2% en masse de DOC. c) Carte de PLE de la suspension précédente à laquelle a été rajouté une solution du complexe Ru-Bpy-cT-Pyr dans du DCM.

En analysant les spectres d'absorption obtenus, il apparaît que le complexe de ruthénium ne semble pas s'être assemblé sur les nanotubes de carbone puisqu'aucun déplacement spectral n'est observable suite à l'introduction de nanotubes de carbone dans la solution de complexes. Les cartes de PLE apportent la même information : aucune des taches observables associées aux différents types de nanotubes de carbone ne subit de décalage énergétique, ce qui tend à montrer qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux espèces en présence. Il est intéressant de noter que sur la carte de PLE de la figure 3.2.18.c), on voit apparaître un signal d'excitation correspondant à l'émission du complexe.

Cette absence d'interaction mise en avant par la méthode des micelles est en complète contradiction avec les résultats précédents (Fig. 3.2.25) et avec ceux obtenus dans le chapitre 4 concernant l'existence d'un assemblage de ces complexes de Ru sur les nanotubes utilisés dans des dispositifs de type CNFET. La seule explication plausible à cette différence de propriétés observées réside dans la limitation de la méthode des micelles employée jusqu'à présent pour des molécules peu volumineuses. En effet, dans le cas considéré ici, le complexe utilisé est composé non seulement d'un pyrène lié à un triazole, mais aussi d'un atome de ruthénium entouré de trois molécules de bipyridine. Le volume conséquent de cet ensemble pourrait l'empêcher de pénétrer au cœur des micelles et d'entrer en interaction avec les nanotubes de carbone.

Par conséquent, malgré ce résultat mitigé obtenu via spectroscopies optiques, l'interaction entre le complexe de ruthénium et un courant circulant au travers d'un nanotube de carbone semi-conducteur sera quand même présentée et étudiée au chapitre 4, notamment afin de mettre en évidence l'existence d'un couplage optoélectronique très intéressant.

3.3 CONCLUSIONS

De nombreux complexes ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques indépendantes lors de leur introduction dans des solutions contenant des nanotubes de carbone.

Les complexes basés sur le ligand salophen se sont révélés peu intéressants dans l'optique d'observer un couplage entre leurs propriétés électroniques et celles des SWNT puisque l'absence d'interaction entre ces deux entités a été démontrée. Cependant, étant donné qu'un d'entre eux semble posséder des propriétés de molécule aimant (SMM), il peut

s'avérer intéressant d'étudier l'effet de ce type de complexe dinucléaire sur des dispositifs de type transistor à nanotube de carbone (CNFET). Le mononucléaire de terre rare, en raison de sa charge négative supplémentaire, sera également étudié.

Les complexes basés sur les ligands de type bisalophen se sont révélés quant à eux extrêmement prometteurs. Ceux synthétisés à partir du ligand BIS comme ceux obtenus à partir du ligand BS sont en effet susceptibles de s'assembler sur les SWNT, comme il a été montré par spectroscopies optiques, par RPE et par calculs de type DFT. L'avantage du ligand BS par rapport au ligand BIS réside dans sa capacité à s'adsorber sur les nanotubes de carbone via deux types d'interactions non-covalentes (hydrophobe et π -stacking), ce qui a tendance à rapprocher le « cœur » du complexe du nanotube. Cette propension à l'assemblage sur les SWNT ouvre la porte à la possibilité d'observer un couplage électronique entre les deux entités grâce à des mesures de transport. Les mesures spectroscopiques réalisées révèlent également que le métal au sein des complexes est directement perturbé lors de l'interaction avec les tubes. Ainsi, en changeant la nature du métal complexé, il pourrait être possible de modifier la nature d'un éventuel couplage existant entre les SWNT et les molécules. Dans un cas idéal, la versatilité dans le choix du métal à complexer permettrait d'observer des phénomènes d'interaction électronique modulables entre les deux espèces en présence. Tout ceci fera l'objet de nombreuses mesures dans le chapitre 4. Ainsi l'existence de phénomènes de dopage ou de transfert de charge entre les SWNT et les complexes conséquents à leur interaction et dépendants de la nature du métal fera l'objet de recherches poussées. Il serait intéressant d'étudier également plus en détails d'autres phénomènes mis en évidence ici tels que les transferts d'énergie ou la sélectivité des chiralités des SWNT interagissant. Cependant, faute de temps, ils ne seront pas étudiés dans cet ouvrage mais feront partie des objectifs futurs de notre équipe de recherche.

Les POM possédant des naphthalènes latéraux se sont également révélés intéressants. En effet, il a été montré que ceux-ci interagissent avec les nanotubes de carbone et permettent leur solubilisation partielle. La suite des travaux va donc consister à étudier s'il existe un couplage électronique entre ces deux entités, et si celui-ci peut conduire à des effets impliquant à la fois les propriétés magnétiques de type SMM du POM et celles électroniques d'un nanotube de carbone.

Enfin, l'existence d'une interaction entre le complexe de ruthénium dérivé du pyrène et les nanotubes de carbone, a été partiellement mise en évidence dans ce paragraphe (avec une mise en cause de la méthode des micelles pour l'étude de complexes trop volumineux). Des mesures électriques seront effectuées sur ces systèmes dans le but de confirmer

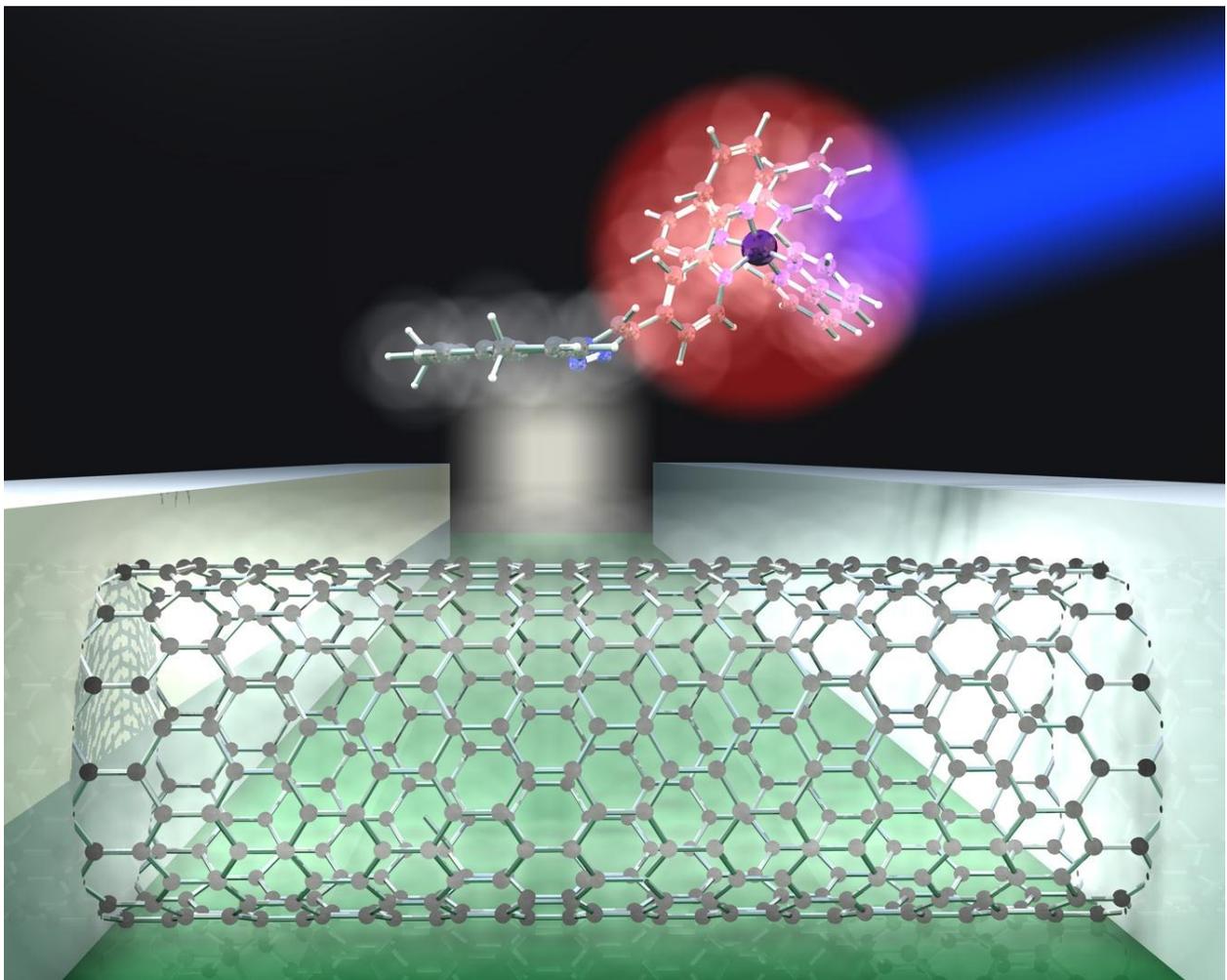
l'existence d'une interaction et de déterminer s'il est possible de réaliser un couplage opto-électronique entre les propriétés optiques particulières du complexe Ru-cT-Bpy et celles de transport des nanotubes de carbone.

Parmi tous ces résultats, nombre d'entre eux semblent prometteurs et, comme cela a été avancé plusieurs fois, une analyse plus poussée des phénomènes intervenant lors des interactions entre certains complexes et les nanotubes va être réalisée au chapitre suivant grâce à des mesures de transport électronique dans des dispositifs de type CNFET.

- [1] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, M. Korobov, *J Phys Chem B* **2000**, *104*, 8911.
- [2] H. T. Ham, Y. S. Choi, I. J. Chung, *J Colloid Interf Sci* **2005**, *286*, 216.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza, R. Saito, *Carbon* **2002**, *40*, 2043.
- [4] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New J Phys* **2003**, *5*.
- [5] H. Son, A. Reina, G. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Phys Rev B* **2006**, *74*.
- [6] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy 4th edition* **2004**.
- [7] Y. Chen, J. Chen, H. Hu, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem Phys Lett* **1999**, *299*, 532.
- [8] J. Dannhauser, W. Donaubaue, F. Hampel, M. Reiher, B. Le Guennic, B. Corzilius, K. P. Dinse, A. Hirsch, *Angew Chem Int Edit* **2006**, *45*, 3368.
- [9] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **2002**, *298*, 2361.
- [10] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. P. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **2002**, *297*, 593.
- [11] G. Magadur, J. S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, P. Roussignol, E. Deleporte, J. A. Delaire, *Chemphyschem* **2008**, *9*, 1250.
- [12] C. Roquelet, J. S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, R. Fleurier, M. Delarue, D. Garrot, A. Loiseau, P. Roussignol, J. A. Delaire, E. Deleporte, *Chemphyschem* **2010**, *11*, 1667.
- [13] G. Charron, S. Mazerat, M. Erdogan, A. Gloter, A. Filoramo, J. Cambedouzou, P. Launois, E. Riviere, W. Wernsdorfer, J. P. Bourgoin, T. Mallah, *New J Chem* **2009**, *33*, 1211.
- [14] I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J Phys Chem B* **2001**, *105*, 8297.
- [15] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Lett* **2003**, *3*, 1235.
- [16] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J Phys-Condens Mat* **2002**, *14*, 2745.
- [17] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys Rev Lett* **2004**, *92*.

- [18] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys Rev B* **1998**, *57*, 1505.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett* **1996**, *77*, 3865.
- [20] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem Phys Lett* **1996**, *256*, 454.
- [21] V. Barone, M. Cossi, *J Phys Chem A* **1998**, *102*, 1995.
- [22] C. Adamo, V. Barone, *J Chem Phys* **1999**, *110*, 6158.
- [23] A. W. Kleij, M. Kuil, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Inorg Chim Acta* **2006**, *359*, 1807.
- [24] A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Chem-Eur J* **2005**, *11*, 4743.

Chapitre quatrième :
MODIFICATIONS DES PROPRIETES DE
TRANSPORT DES NANOTUBES DE
CARBONE DANS DES TRANSISTORS A
EFFET DE CHAMP DUES A
L'ASSEMBLAGE



La capacité qu'ont les nombreux complexes inorganiques synthétisés au chapitre 2 à s'assembler de façon non-covalente sur les nanotubes de carbone a fait l'objet de mesures présentées au chapitre 3. Les résultats s'avèrent concluants pour nombre d'entre eux, et si parfois des phénomènes associés à l'interaction entre les SWNT et les complexes en question ont pu être mis en avant, leur interprétation reste encore à effectuer. Dans ce but, des manipulations impliquant des dispositifs de type CNFET (voir 1.2) ont été réalisées pour les complexes dont l'assemblage sur les nanotubes s'est révélé probant. De plus, les mesures réalisées dans ce chapitre ont pour objectif de permettre d'observer des phénomènes de couplage entre le flux de porteurs de charges circulant au sein du canal semi-conducteur que constitue le nanotube de carbone dans les CNFET et les propriétés électroniques, optiques ou magnétiques des complexes synthétisés.

En premier lieu, la méthode qui a été utilisée afin de réaliser les dispositifs de type CNFET employés ainsi que certaines des caractéristiques particulières de ces derniers seront présentés. Nous verrons que celle-ci, novatrice et relativement aisée à mettre en œuvre, permet d'obtenir des systèmes sélectifs des diamètres des nanotubes de carbones synthétisés sur la surface et très performants. Ensuite, l'intégralité des mesures de transports pour ces systèmes en interaction avec divers complexes sera présentée. Enfin, les conclusions concernant les travaux réalisés au cours de cette thèse ainsi que les perspectives envisagées et envisageables seront présentées.

4.1 REALISATION DES DISPOSITIFS CNFET

Les dispositifs de type CNFET utilisés au cours de nos travaux ont été réalisés en plusieurs étapes. L'originalité du procédé développé ici réside dans les premières de ces étapes qui consistent à faire croître des nanotubes de carbone de façon sélective et dispersée sur une surface à l'aide de monocouches auto-assemblées. Les électrodes et le reste du dispositif sont ensuite déposés par des méthodes plus classiques. Le procédé a été mis au point au laboratoire au sein du groupe de Vincent Huc (travaux de Fatima Bouanis) en collaboration avec le laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (PICM) de l'école polytechnique.

4.1.1 Monocouches auto-assemblées (SAM)

Il a été montré (1.1.3) que le procédé de CVD (Chemical Vapor Deposition) est une voie de synthèse efficace pour l'obtention de nanotubes de carbone. Il requiert l'utilisation de nanoparticules métalliques qui jouent le rôle de catalyseur dans la décomposition de gaz carbonés. La nature et le diamètre de ces nanoparticules, ainsi que leur densité de surface jouent un rôle crucial quant aux types de nanotubes obtenus. Il a récemment été montré par l'équipe de Vincent Huc au laboratoire que ces trois derniers paramètres pouvaient être contrôlés simplement et efficacement si le catalyseur est préparé à partir de molécules assemblées sur une surface de SiO_2 fonctionnalisée par une monocouche organique^[1, 2]. En effet, la monocouche joue le rôle de ligand vis-à-vis des complexes catalytiques grâce au groupe pyridine (Fig. 4.1.1). Ainsi, il est possible de contrôler la taille et la densité des nanoparticules métalliques précurseurs des nanotubes grâce au contrôle de la concentration et de la nature des complexes moléculaires assemblés sur la monocouche organique. C'est cette méthode, consistant à obtenir des dispersions contrôlées de nanoparticules métalliques sur des surfaces de Si / SiO_2 qui a été utilisée afin d'obtenir nos dispositifs électroniques (Fig. 4.1.1).

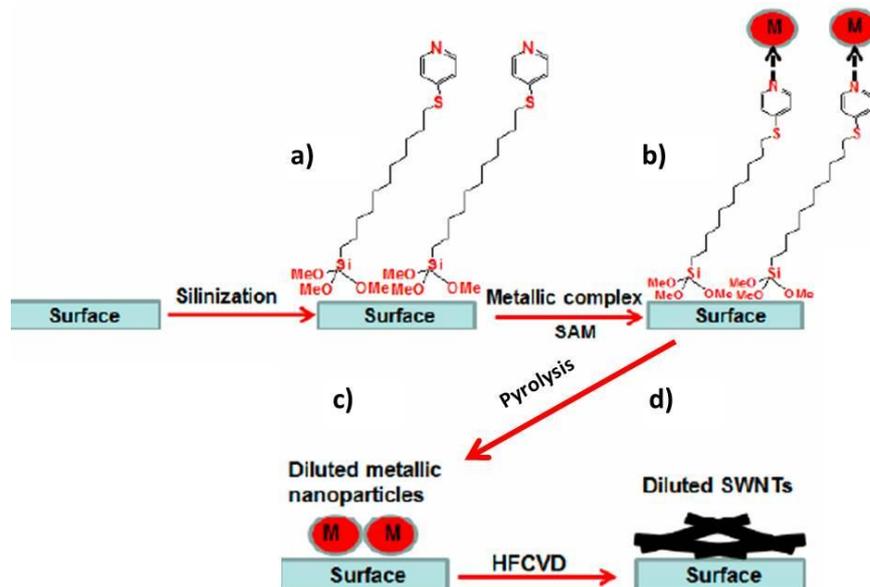


Figure 4.1.1 : Méthode de synthèse générale utilisée afin d'obtenir des nanoparticules métalliques diluées sur surface à partir de monocouches assemblées. Ces particules vont ensuite servir de catalyseur lors de la synthèse de nanotubes de carbone. a) SAM avec une extrémité pyridine, b) SAM fonctionnalisée par une pyridine se complexant avec une deuxième couche de complexes métalliques, c) Nanoparticules métalliques obtenues après une étape d'annélation sous hydrogène, d) Synthèse des nanotubes de carbone via HFCVD.

En premier lieu le substrat de silice est couvert à l'aide d'une SAM dont le silane terminal est fonctionnalisé par une pyridine. L'épaisseur de cette couche de silane a été mesurée par ellipsométrie et atteint 1.2 nm, ce qui correspond bien à la longueur du silane utilisé. Ces mesures sont confirmées par des images AFM de la surface (Fig. 4.1.2).

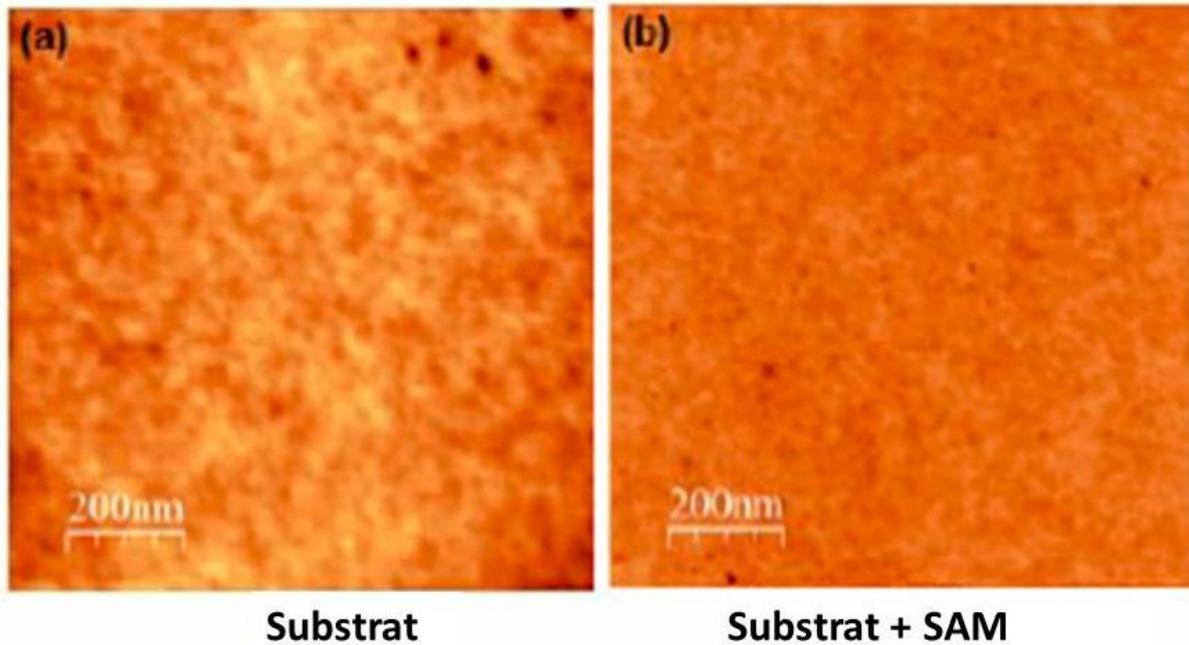


Figure 4.1.2 : Images AFM du substrat obtenu avant et après le dépôt de la SAM.

Ces substrats fonctionnalisés par des pyridines sont ensuite utilisés pour l'ancrage d'une seconde couche de complexes métalliques, obtenus à partir de RuTPP (5,10,15,20-tétraphényl-21H,23H-porphyrine ruthénium (II)) ou de sels tels que FeCl_3 ou RuCl_3 . Dans notre cas, les dispositifs obtenus à partir de sels de FeCl_3 ont conduit aux transistors les plus performants (de 7 à 9 décades pour le rapport $I_{\text{On}} / I_{\text{Off}}$). Ces bicouches SAM-complexes sont ensuite pyrolysées dans un four à 1900°C tout en étant soumis continuellement à un flux de dihydrogène, et ce durant 5 mn. Cette étape de recuit a pour conséquence de détruire ces monocouches organisées et de former des nanoparticules directement sur le substrat. L'avantage de cette méthode est qu'en raison de l'organisation initiale des atomes métalliques déposés sur les SAM, les nanoparticules formées sont elles aussi plus ou moins organisées sur la surface. Ceci permet ainsi une croissance des nanotubes de carbone dont la densité de surface est contrôlée par l'espacement des nanoparticules et dont la chiralité peut dépendre de la nature chimique des nanoparticules (ici de fer ou de ruthénium).

4.1.2 Croissance des nanotubes sur surface

La synthèse des nanotubes de carbone à partir des nanoparticules de fer et de ruthénium sur substrat de Si / SiO₂ a été obtenue à l'aide d'un système de HFCVD décrit dans la littérature^[3, 4]. Ce système consiste en un tube de quartz inséré dans un four cylindrique dans lequel du méthane et du dihydrogène sont injectés de manière séparée sur des filaments de tungstène fonctionnant à des puissances variables (Températures associées comprises entre 1200 et 2000°C). Le substrat est déposé au centre du réacteur et chauffé à 800°C tandis que du méthane est introduit pendant 30 mn. Il se décompose alors de manière à générer des nanotubes de carbone à partir des nanoparticules présentes sur la surface. Les images des tapis de nanotubes de carbone sur substrat de silice obtenues par TEM (transmission electron microscopy) et SEM (scanning electron microscopy) sont présentées à la figure 4.1.3.

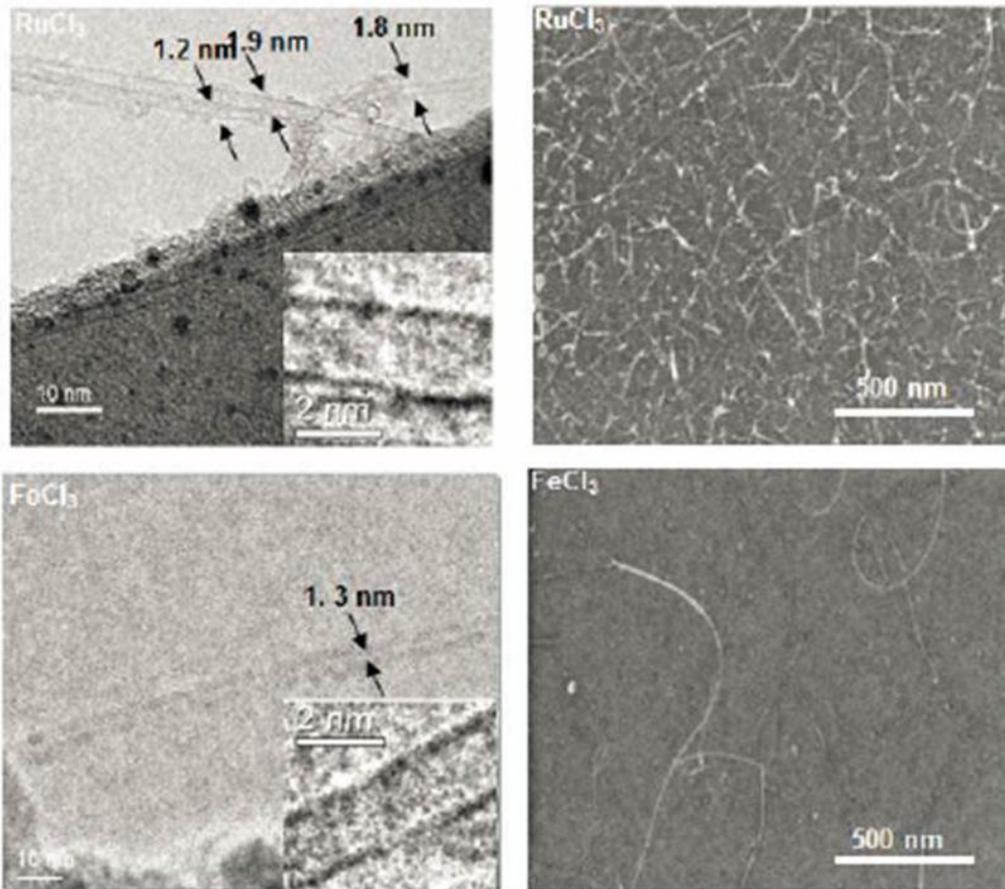


Figure 4.1.3 : Images TEM et SEM obtenues pour des tapis de nanotubes synthétisés à partir de sels de RuCl₃ et de FeCl₃.

Il apparaît clairement sur les images précédentes que la quantité de nanotubes obtenue sur la surface dépend fortement de la nature du catalyseur. La densité de SWNT par unité de

surface est bien plus faible dans le cas du fer que pour le ruthénium. Ceci peut être attribué à la taille des nanoparticules formées sur le substrat. Cette différence importante de densité nous a conduit à choisir FeCl_3 en tant qu'initiateur de catalyseur pour obtenir des nanotubes relativement longs (de l'ordre du μm) et bien espacés les uns des autres, rendant ainsi les mesures de transport ultérieures idéales quant à la détection d'éventuelles fonctionnalisations des SWNT. Il est important de noter que le choix du substrat est directement lié à la densité de surface des nanotubes puisqu'avec un substrat en Al_2O_3 cette dernière est jusqu'à 500 fois plus importante pour le catalyseur FeCl_3 .

Quel que soit le catalyseur utilisé, les nanotubes de carbone synthétisés sont d'une bonne qualité (peu de défauts) et ont des diamètres compris entre 1 et 2 nm (sélectivité), comme le montrent les analyses des échantillons effectuées par spectroscopie Raman (Fig. 4.1.4).

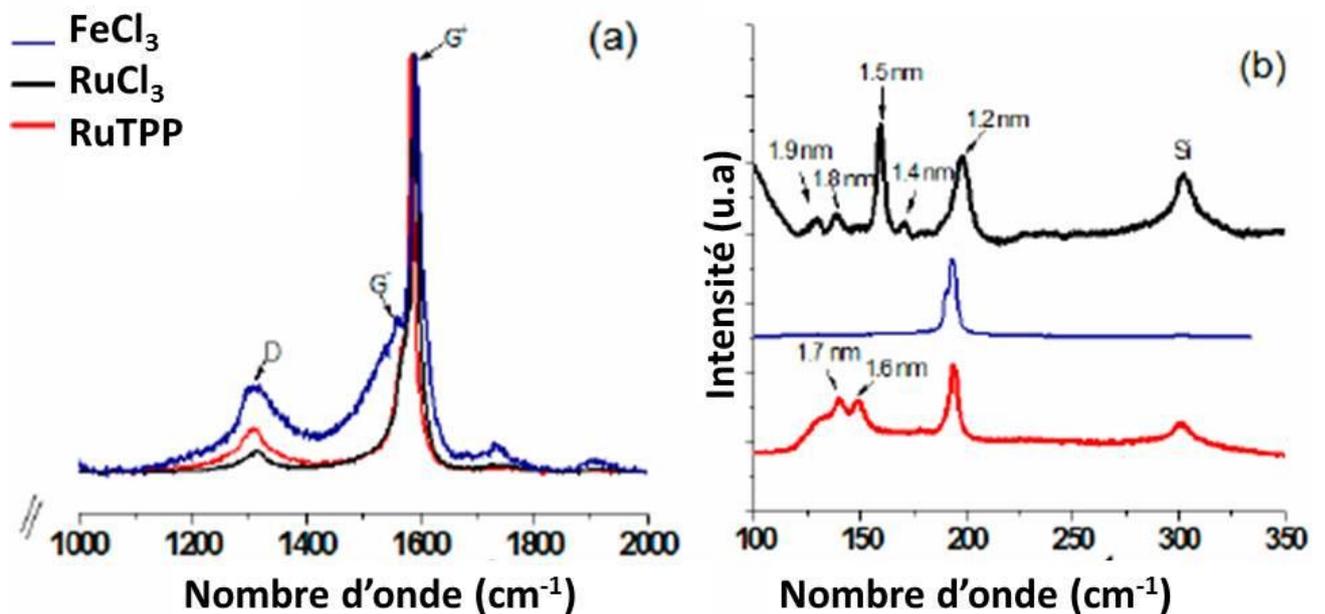


Figure 4.1.4 : Spectres Raman des nanotubes de carbone obtenus sur substrat de Si / SiO_2 à partir de FeCl_3 (bleu), RuCl_3 (noir) et RuTPP (rouge). a) sur la gamme $[1000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}]$, b) sur la gamme $[100\text{-}350 \text{ cm}^{-1}]$. $\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$.

En utilisant le rapport des intensités des bandes D et G, I_D / I_G il est possible de déterminer le degré de défauts présenté par les nanotubes synthétisés, sachant que plus il est proche de zéro, moins les tubes sont « abimés ». On obtient ici pour RuTPP , RuCl_3 et FeCl_3 les valeurs respectives de 0.09, 0.05 et 0.14, ce qui montre que les SWNT obtenus présentent peu de défauts et sont donc d'une bonne qualité et à même d'être utilisés pour des dispositifs de type CNFET. Les spectres obtenus dans la gamme de nombre d'onde correspondant aux modes RBM nous renseignent sur la distribution des diamètres des nanotubes synthétisés

grâce aux différents catalyseurs. Il est en effet possible de relier les nombres d'ondes associées aux bandes Raman et les diamètres des SWNT correspondant à l'aide de l'équation^[5] :

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = 12.5 + \frac{223.5}{d(\text{nm})}$$

On s'aperçoit ainsi que pour une excitation à 632.8 nm, le RuCl₃ conduit à une distribution assez large en diamètre avec des modes RBM correspondants à des diamètres de 1.2 à 1.9 nm, tandis que pour RuTPP le nombre de diamètres obtenus est plus réduit (1.2 à 1.7 nm) et que pour le FeCl₃ deux diamètres seulement sont synthétisés, correspondant à des valeurs aux alentours de 1.3 nm (193 cm⁻¹). Ceci démontre une nouvelle fois que la nature du catalyseur (et donc de la taille des nanoparticules formées) et de sa densité de surface sont déterminantes pour les propriétés des nanotubes réalisés. L'uniformité qui apparaît dans le dernier cas est extrêmement intéressante car elle permet d'obtenir des propriétés de conduction relativement similaires pour l'ensemble des dispositifs de type CNFET qui seront réalisés par la suite à partir de ces tapis de SWNT. FeCl₃ s'avère donc être un catalyseur de choix quant à la synthèse sur surface de nanotubes de carbone puisqu'il permet à la fois de synthétiser des tubes de bonne qualité, relativement espacés les uns des autres et correspondant à un faible nombre de diamètres, donc à des propriétés électroniques relativement similaires. C'est à partir de ces tapis dilués de nanotubes que vont être réalisés les dispositifs électroniques.

4.1.3 Dépôt des électrodes et élaboration du système électrique

Afin d'établir les propriétés électriques des tapis de SWNT synthétisés, des dispositifs de type CNFET ont été réalisés. Le substrat utilisé dans ces systèmes est constitué d'une surface de silicium oxydée (de manière à la doper en trous) recouverte d'une couche d'oxyde de silicium de 100 nm d'épaisseur sur laquelle sont synthétisés les nanotubes. L'ensemble silicium / silice joue le rôle de grille (système de type back-gated). Les électrodes en palladium correspondant aux sources et aux drains sont ensuite déposées sur cet ensemble par des étapes classiques de photolithographie UV-Visible, de lithographie à faisceau d'électrons et de procédé de lift-off^[6]. Comme cela a été expliqué en 1.2, le palladium est choisi car, au-delà de sa très bonne résistance à la corrosion, il permet d'obtenir des contacts SWNT-métal avec des barrières de Schottky faibles. Des échantillons composés de plusieurs milliers de transistors sont alors obtenus (Fig. 4.1.5).

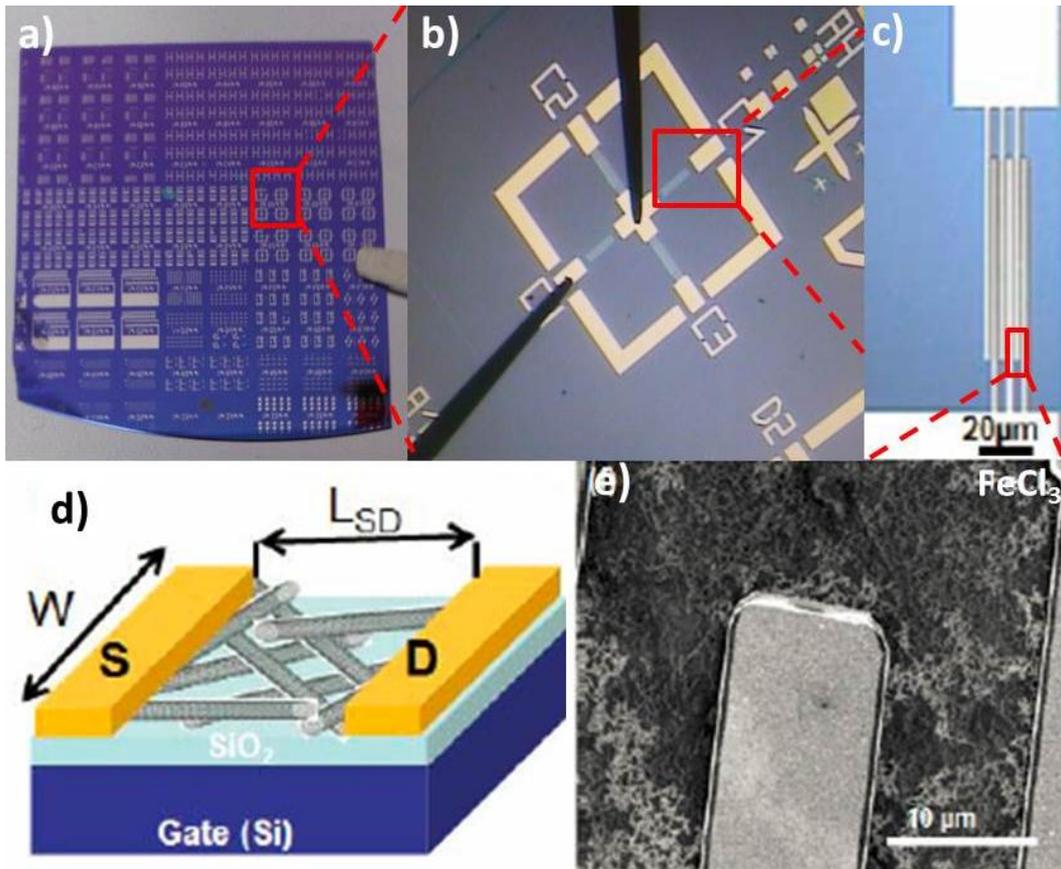


Figure 4.1.5 : a) Photographie d'une plaque de CNFET, b) Photographie d'une partie de ces transistors obtenue par microscopie optique, c) Image obtenue par microscope optique de trois TFT (électrodes d'une largeur de 1 mm séparées d'une distance de 10 µm), d) Schéma d'un CNFET réalisé grâce aux tapis de nanotubes déposés sur un substrat de Si / SiO₂ (100 nm, back-gated), e) Image obtenue par SEM de la région séparant deux électrodes caractéristique des systèmes obtenus à l'aide de FeCl₃.

Sur les plaques de CNFET obtenues, les longueurs des différents canaux L_{SD} varient entre 2 et 20 µm tandis que les largeurs W sont comprises entre 1 et 5 mm. La dernière image SEM obtenue montre bien que les nanotubes de carbone connectent les électrodes.

Comme il a été mentionné en 1.2, ces dispositifs sont particulièrement adaptés à l'étude de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone qui jouent le rôle de canaux des CNFET. En effet, le fait que l'on ait des tapis de nanotubes dilués, associé à la longueur L_{SD} des canaux pouvant aller jusqu'à 20 µm va permettre de considérer que la majorité des modifications de flux seront directement dues à des perturbations intervenant surtout au niveau du canal et de l'interface nanotube/molécule externe/silice et non au niveau de l'interface SWNT-métal ou des jonctions entre tubes. Les caractéristiques électriques de ces

dispositifs seuls vont d'abord être présentées avant de passer aux éventuels assemblages de complexes sur les nanotubes de carbone et aux nouvelles caractéristiques associées.

4.1.4 Caractéristiques électriques des systèmes étudiés

L'ensemble des caractéristiques électriques des systèmes obtenus au cours de cette thèse a été mesurée en utilisant un analyseur paramétrique de semi-conducteur Keithley 4200-SCS dans une cavité sous air au sein de laquelle le taux d'humidité est ramené à 1% (à l'aide d'une pompe à vide) avec un bias imposé de 2V. Chacun des résultats présentés dans ce chapitre est parfaitement reproductible (mesures réalisées sur des échantillons de 20 à 40 transistors à chaque fois). Comme cela a été présenté en 1.2, les caractéristiques en question représentent la variation du courant source-drain I_{ds} en fonction du potentiel appliqué par la grille V_g . Le courant varie alors entre deux valeurs limites correspondant à l'état *On* et l'état *Off* du transistor et l'allure globale de la courbe obtenue est une hystérésis.

Pour la quasi- totalité des transistors obtenus, les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ présentent des courants élevés dans l'état *On* du dispositif ($I \sim 10^{-4}$ A) et des rapports I_{On} / I_{Off} d'une seule décade (Fig. 4.1.6, courbe rouge).

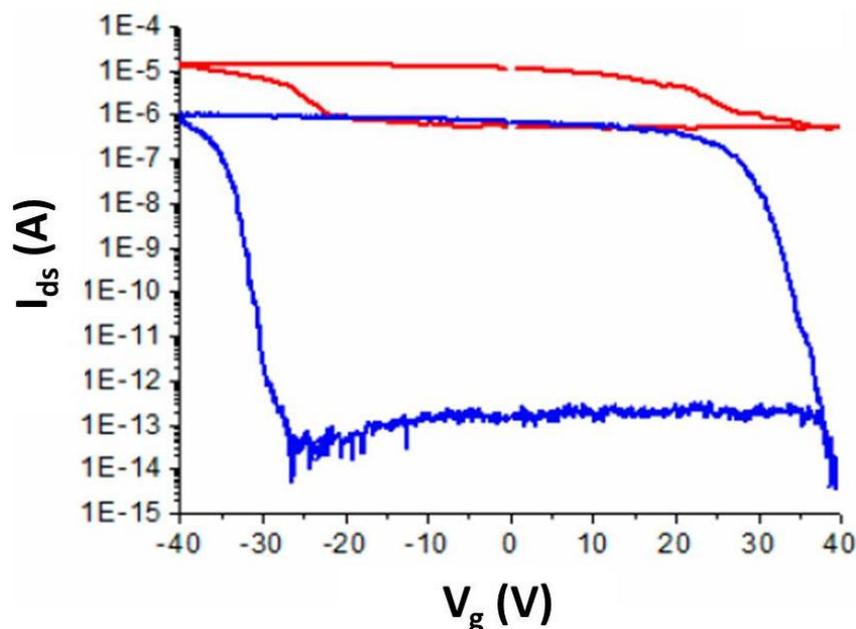


Figure 4.1.6 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un des CNFET réalisés, état initial (rouge) et après l'étape consistant à brûler les nanotubes de carbone métalliques (bleu).

Les valeurs élevées des courants *On* et *Off* peuvent être attribuées à la présence de nanotubes de carbone métalliques générant un chemin de même nature reliant la source et le drain. Puisque notre but ici est d'étudier l'effet de l'assemblage de complexes sur des nanotubes de carbone de type semi-conducteurs, une méthode mise au point par IBM^[7] a été utilisée afin de se débarrasser des nanotubes métalliques qui agissent comme les conducteurs dominants dans un transistor donné. Le principe de cette méthode, reproductible sur l'ensemble des transistors des dispositifs, est simple et ingénieux. Les nanotubes de carbone de type semi-conducteurs peuvent, grâce à un choix approprié de la tension de grille, être rendus isolants. Ainsi, pour une tension de grille de + 20 V par exemple, le potentiel appliqué est tel que seuls les nanotubes de carbone de type métallique sont encore susceptibles de conduire un courant. Il suffit alors d'imposer une tension de bias suffisamment importante pour « brûler » sélectivement les nanotubes métalliques tout en laissant les semi-conducteurs intacts. En pratique la sélection se fait en augmentant graduellement la tension de bias jusqu'à l'élimination totale de tous les canaux métalliques pour des tensions V_{ds} avoisinant les 30-40 V. Au cours de cette augmentation de potentiel de bias, le courant diminue par paliers jusqu'à atteindre des valeurs d'intensités avoisinant les μA . Chacun de ces paliers en intensité correspond à la destruction d'un ou de plusieurs des canaux métalliques et il est important de ne pas imposer de potentiel trop important afin d'éviter une chute brutale du courant ($I_{ds} \leq 0.1$ nA) au-delà de 40 V correspondant cette fois à la destruction de l'intégralité des canaux, métalliques comme semi-conducteurs.

Une fois que les nanotubes de type métallique sont détruits, la caractéristique associée au transistor prend une allure bien différente de la précédente (Fig. 4.1.6, courbe bleue). Il apparaît en effet non seulement que les valeurs des courants *On* et *Off* sont toutes les deux modifiées, mais en plus que le rapport I_{On} / I_{Off} est augmenté d'un facteur 10^6 (1 décade contre 7 décades). On obtient ainsi des courbes caractéristiques de CNFET constitués uniquement de nanotubes semi-conducteurs^[8] déjà présentées en 1.2. Il est intéressant de noter deux choses. Premièrement, une diminution de la valeur du courant dans l'état *On* est observable. Celle-ci est logique : l'opération de destruction des canaux métalliques va provoquer une diminution globale de la conductivité du dispositif. Deuxièmement, la possibilité d'appliquer la méthode d'IBM à nos dispositifs est liée à la faible densité de surface des nanotubes de carbone sur les substrats de Si / SiO₂. En effet, dans le cas où les nanotubes s'entrelacent les uns avec les autres en raison d'une trop grande densité de surface, le procédé de destruction des nanotubes métalliques peut directement affecter les SWNT semi-conducteurs en contact et conduire à des systèmes isolants.

Au final, une méthode efficace et novatrice permettant la synthèse contrôlée de nanotubes de carbone sur des surfaces de silice a été utilisée comme base dans l'élaboration de dispositifs de type CNFET. Grâce à l'utilisation de monocouches assemblées, des tapis très peu denses de nanotubes aux diamètres déterminés par la nature du catalyseur ont été obtenus. Ceux-ci, une fois connectés à des électrodes en palladium, possèdent des propriétés de transport similaires à celles déjà recensées dans la littérature. Les dispositifs de type CNFET obtenus sont au final particulièrement adaptés à l'étude de la modification du flux de porteurs de charge au sein des canaux lors de la fonctionnalisation non-covalente de l'ensemble à l'aide des nombreux complexes synthétisés et étudiés dans les chapitres précédents.

4.2 MESURES DE TRANSPORT POUR LES ASSEMBLAGES SWNT-COMPLEXES DE BISALOPHEN^[9]

Une fois que les caractéristiques électriques des dispositifs élaborés ont été établies, leur fonctionnalisation par les complexes synthétisés au chapitre 2 a été effectuée. Celle-ci a d'abord été réalisée sur les complexes pour lesquels les preuves de la formation d'un assemblage SWNT-complexes sont les plus nombreuses : les complexes de bisalophen. Le mode de préparation des CNFET « modifiés », sous-entendu par les interactions avec les complexes de BIS et de BS, va être présenté, de même que les variations de caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ observées sur la plage de potentiel [-20 V ; + 20 V] pour un bias imposé de 2 V. Il est nécessaire de préciser ici que les nanotubes obtenus dans cette partie (HFCVD) sont différents de ceux utilisés dans le chapitre précédent (HiPCO, CoMoCAT, arc électrique). Cependant, étant donné que des assemblages ont pu être observés sur trois différents types de SWNT en solution, il est peu abusif de supposer que les résultats découlant des études en solution seront similaires sur les nanotubes synthétisés pour ces dispositifs. De plus, l'obtention de transistors à base de SWNT HiPCO, par exemple, nécessite un procédé long et difficile (dépôt aléatoire de nanotubes individualisés à partir d'une solution) et conduit à des tapis de nanotubes avec un comportement global de semi-conducteur tandis que notre méthode permet d'avoir des caractéristiques électriques proches de celles d'un dispositif à nanotube unique. Ceci rend nos systèmes bien plus appropriés quant à la détection du moindre changement des propriétés de transport des SWNT.

4.2.1 Effets des complexes sur le transport au sein des CNFET

L'interaction entre les complexes choisis et les nanotubes de carbone constituant les canaux des dispositifs CNFET est réalisée selon un protocole assez simple. Des solutions de Cu_2BIS , Ni_2BIS , Cu_2BS et Ni_2BS sont réalisées en dissolvant 0.1 mmol de chacun des complexes dans 10 mL de dichloroéthane (DCE). 5 μL de ces solutions sont ensuite prélevées et déposées directement sur les plaques contenant les transistors. Le DCE étant très volatil, il s'évapore en quelques secondes et les plaques obtenues peuvent être analysées selon le montage présenté en figure 4.2.1.

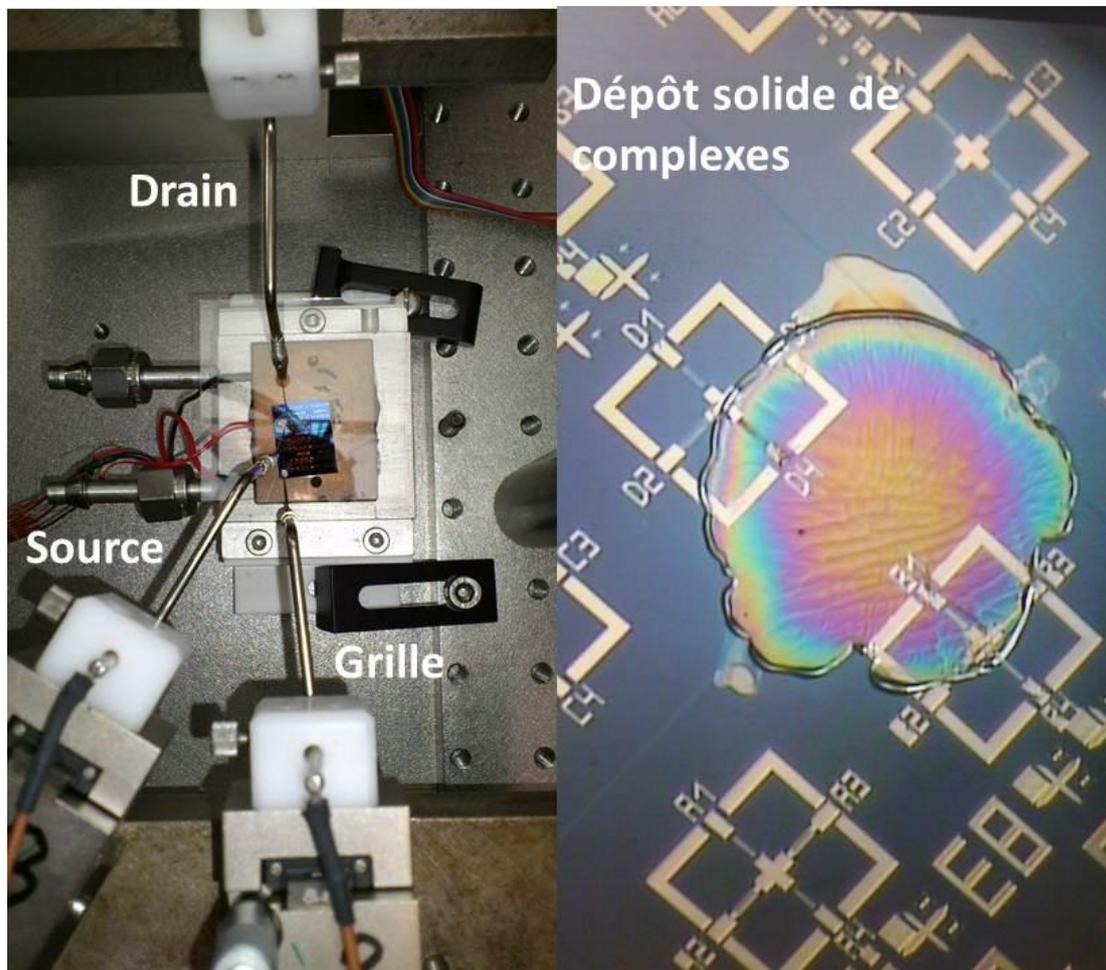


Figure 4.2.1 : Photographies du dispositif électrique permettant d'enregistrer les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ et des transistors recouverts d'une multicouche de complexes.

Le premier des complexes à avoir été étudié est le Cu_2BIS . En raison de ses propriétés paramagnétiques et de sa forte affinité pour les nanotubes de carbone présentée au chapitre 3, une perturbation des propriétés de transport des SWNT au sein des CNFET modifiés est

attendue. De plus, un effet de couplage magnéto-électronique pourrait éventuellement être détecté. Les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ sont présentées pour un CNFET modifié par ces complexes de cuivre sur la figure 4.2.2.

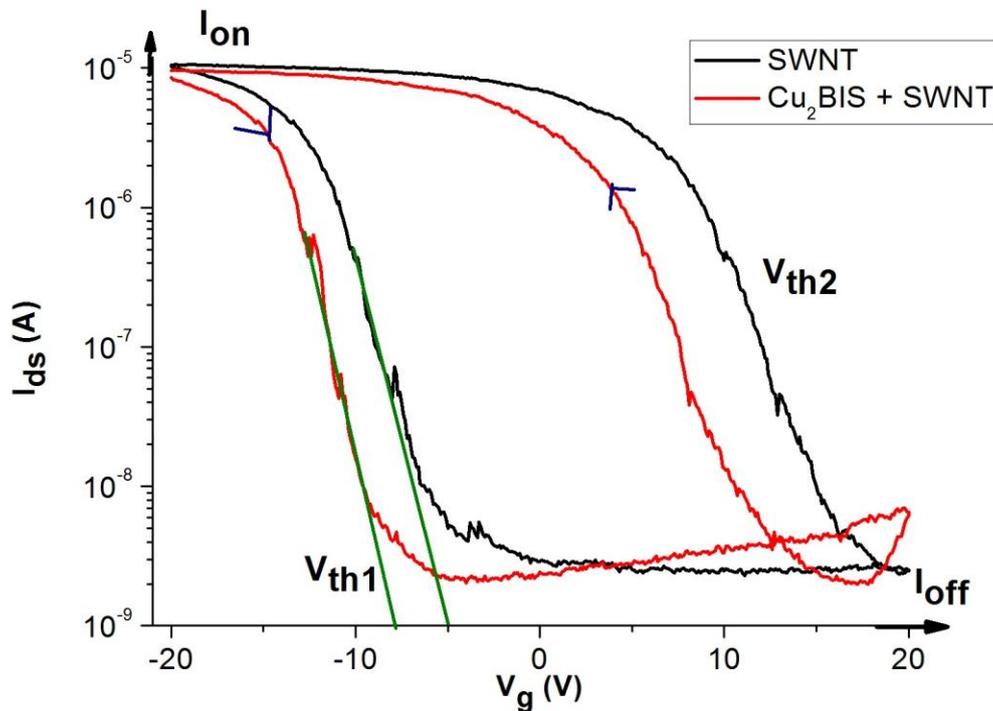


Figure 4.2.2 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), et de ce même CNFET sur lequel ont été déposés les complexes de Cu_2BIS .

Plusieurs modifications apparaissent sur la caractéristique du CNFET modifié par rapport à celle obtenue initialement. Tout d'abord, une légère diminution du courant I_{On} ($\Delta I = 0.1 \mu A$) dans l'état *On* du transistor est observable. Ceci est attribuable à l'assemblage des complexes sur les nanotubes constituant les canaux. En effet, en s'adsorbant à la surface des SWNT, les molécules de Cu_2BIS font office de défauts de structure et permettent une diffusion plus importante des porteurs de charge circulant dans les canaux. Ensuite, la pente sous palier (en vert sur la Fig. 4.2.2) ou subthreshold slope $S = d(\text{Log}I) / dV_g$ reste identique après greffage des complexes, ce qui indique que les électrodes et l'interface électrode/SWNT est peu affectée par ce procédé (voir 1.2). Autre perturbation visible, et la plus notable par rapport à la caractéristique initiale, celle intervenant au niveau du potentiel V_{th1} pour lequel le transistor passe de l'état *On* à l'état *Off*. Alors que celui-ci correspond initialement à une valeur de $-5 V$, il est décalé vers les potentiels négatifs à $-8 V$. Ce décalage en potentiel est extrêmement important et est directement lié à la nature de l'interaction créée entre les

molécules de Cu₂BIS et les nanotubes de carbone. En effet, les porteurs de charge majoritaires dans le canal sont des trous (conducteur de type p), et le moment où le potentiel de grille atteint la valeur V_{th1} correspond à l'instant où l'ensemble des charges en excès au sein du SWNT a été expulsé et piégé par la silice. Ce décalage négatif de potentiel auquel se produit cet événement lors de l'interaction avec les complexes atteste donc de la plus faible quantité de porteurs de charge présents au départ dans le canal (une fois les complexes assemblés sur les SWNT), et de la plus grande facilité à les expulser. L'origine de cet effet est l'existence d'un transfert de densité électronique se produisant des Cu₂BIS vers le nanotube de carbone lors de l'assemblage^[9] : la quantité initiale de trous au sein du canal diminue suite à ce transfert (dopage de type n du système), ce qui explique bien le décalage en potentiel observé.

Cette modification importante de la caractéristique initiale de transport au sein d'un CNFET est ainsi une preuve directe à la fois de l'existence d'une interaction entre les complexes et les SWNT et d'une connexion électronique entre les deux entités. Enfin, pour les potentiels compris entre 0 et 20 V, un caractère particulier apparaît sur la courbe correspondant au transistor modifié par rapport à l'original. Lorsque le potentiel de grille augmente, le courant fait de même, ce qui correspond à un comportement inverse à celui obtenu pour les potentiels négatifs où le courant diminue fortement lorsque V_g augmente. Ceci est attribuable à une modification du type de porteurs de charges majoritaires au sein du canal : pour les potentiels positifs, ceux-ci sont cette fois des électrons et le nanotube semble devenir un conducteur de type n. L'interaction avec les complexes modifierait donc de façon importante les propriétés du CNFET étudié, lui conférant un caractère ambipolaire. Cette propriété inattendue et extrêmement intéressante sera étudiée plus en détail dans la partie suivante.

Fort de ce phénomène associé à l'interaction existant entre le complexe de Cu₂BIS et les nanotubes de carbone, l'assemblage de Ni₂BIS a également été réalisé dans le but d'explorer l'effet de la nature du métal au sein des cavités du ligand bisalophen sur le couplage électronique complexe-SWNT. En effet, cette possibilité a été mise en avant au chapitre 3, et pourrait être révélée par l'existence de phénomènes de transferts de charges de natures différentes pour le cuivre et pour le nickel.

Le complexe Ni₂BIS est déposé sur les dispositifs CNFET selon la procédure décrite précédemment. Les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ associées sont présentées sur la figure 4.2.3.

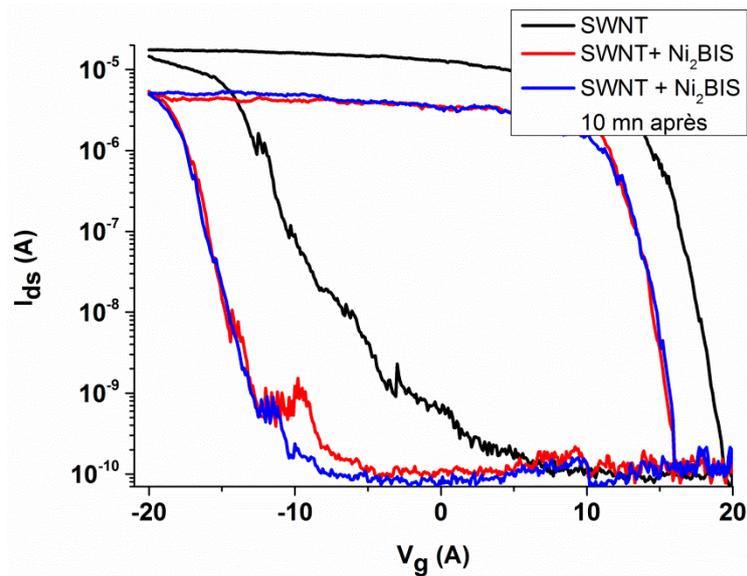


Figure 4.2.3 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), pour ce même CNFET sur lequel est greffé Ni_2BIS (rouge), et pour ce dernier 10 mn plus tard (bleu).

Des modifications similaires à celles observées pour le complexe de cuivre sont visibles sur la caractéristique du CNFET modifié par le Ni_2BIS . Comme précédemment le courant dans l'état *On* diminue suite à l'assemblage du complexe sur les SWNT. Cette introduction de nouveaux défauts susceptibles de diffuser les porteurs de charge fait passer le courant de $9 \mu A$ à $4 \mu A$. La pente sous palier *S* quant à elle ne varie pas après création de l'interaction entre les deux entités, ce qui à nouveau indique que les modifications de la caractéristique initiale que l'on peut observer sont majoritairement dues à une interaction entre les molécules et le canal et non pas entre ces dernières et les électrodes ou l'interface électrode-SWNT. Enfin, la valeur du potentiel V_{th} est à nouveau décalée vers les valeurs négatives, passant de $-0.7 V$ à $-10V$. Ceci témoigne à nouveau de l'existence d'un transfert de charge entre les complexes et les nanotubes de carbone, les électrons étant injectés des molécules de Ni_2BIS vers les SWNT, comme en atteste la valeur plus faible du potentiel de grille auquel se fait la transition *On / Off*. Une caractéristique supplémentaire a été étudiée : la stabilité dans le temps du CNFET modifié réalisé. La caractéristique de ce dernier obtenue après 10 mn montre que ceux-ci sont effectivement stables, ce qui est de bon augure en vue d'une éventuelle utilisation dans des circuits exploitant cette interaction SWNT-complexe M_2BIS .

Deux interprétations quant au rôle du métal dans l'interaction existant entre les SWNT et les complexes peuvent être avancées suite à l'observation comparée des courbes associées

aux CNFET modifiés par le Cu₂BIS et le Ni₂BIS. D'une part, étant donné la similarité du transfert de charge observé dans les deux cas, il est fort probable que celui-ci soit uniquement dû à une communication électronique entre les orbitales de type π du ligand bisalophen et les fonctions d'onde de symétrie similaire associées aux nanotubes de carbone. En effet, on peut observer dans les deux cas que les potentiels V_{th} sont décalés vers les valeurs négatives et qu'un faible phénomène d'ambipolarité est observable pour des potentiels de grille positifs. Cependant, il est possible d'imaginer que le métal ait un rôle au niveau de l'intensité de ce transfert de charge. Ce raisonnement peut être avancé en raison de la valeur du décalage observé pour le nickel ($\Delta V_{th} = 9.3$ V) par rapport à celui observé pour le cuivre ($\Delta V_{th} = 3$ V).

En considérant ces deux interprétations à la lumière des caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ présentées, la seconde semble moins probable et plus difficile à démontrer. En effet, pour déterminer si la valeur différente du décalage en potentiel de grille est intrinsèque aux complexes étudiés, il est nécessaire de se focaliser sur certains paramètres. Tout d'abord, même si les deux complexes sont introduits dans des concentrations identiques, rien n'indique qu'avec la méthode employée la quantité de molécules assemblées sur les nanotubes soit la même dans les deux cas. Ceci est d'ailleurs visible en comparant la diminution du courant I_{On} pour les deux complexes en interaction avec les SWNT. Celle-ci est bien plus importante pour le nickel, ce qui laisse supposer qu'un plus grand nombre de molécules se sont adsorbées sur les parois des nanotubes dans ce cas précis. Un décalage en potentiel plus important que dans le cas du cuivre peut donc tout simplement être lié à une plus grande quantité de molécules en interaction avec les SWNT du transistor étudié. Un autre paramètre extrêmement important à prendre en compte pour ces mesures sur CNFET modifié est la nature du tapis de nanotubes compris entre la source et le drain pour le transistor qui est étudié car les mesures réalisées pour ces deux complexes différents sont forcément réalisées sur deux transistors et donc deux tapis de nanotubes différents, possédant chacun une affinité plus ou moins importante pour une quantité donnée de complexes. En effet, une fois que le transistor d'origine est modifié, il n'est pas possible de le laver afin de se débarrasser de ces dérivés de bisalophen et de réobtenir ainsi leurs caractéristiques d'origine. L'interaction non-covalente existant entre les tubes et les molécules est bien trop forte pour que l'intégralité des complexes soit éliminée lors d'un nettoyage du dispositif avec un solvant tel que le dichloroéthane.

De nombreux paramètres interviennent donc dans la détermination des décalages en potentiel relatifs pour les deux molécules étudiées. Une comparaison intrinsèque des transferts de charge associés au Ni₂BIS et au Cu₂BIS s'avère être irréalisable, et le rôle de la nature du métal dans ce transfert ne peut être déterminé simplement. Plutôt que de chercher à essayer de

démontrer que le métal a effectivement un rôle dans l'interaction (complexe-SWNT) par diverses mesures comparatives, une mesure préalable de l'influence du ligand BIS seul sur la caractéristique d'un CNFET a été réalisée. Le dispositif modifié par le ligand a été réalisé selon un protocole strictement identique aux précédents. Les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ associées à cette perturbation des dispositifs sont présentées sur la figure 4.2.4.

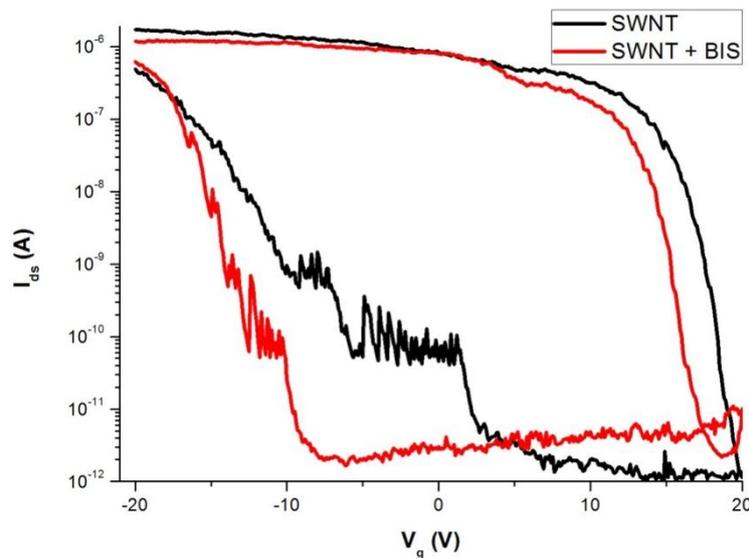


Figure 4.2.4 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), et de ce même CNFET sur lequel ont été déposés les ligands BIS.

Le résultat est sans appel. Même si la pente sous palier S varie après assemblage des ligands sur les nanotubes de carbone, ce qui indique que les électrodes ou que l'interface électrode-SWNT (cas le plus probable) ont été affectées dans le cas de ce transistor particulier, le décalage de V_{th} apparaît clairement pour les CNFET modifiés, de même que le faible caractère ambipolaire présent pour les potentiels de grille positifs. Ceci suffit à démontrer que le métal n'a *a priori* ni d'influence dans la réalisation de l'interaction entre les complexes en question et les nanotubes de carbone, ni dans le transfert de charge existant entre les deux espèces.

Deux conséquences découlent de cette preuve. Tout d'abord, l'idée d'un couplage magnéto-électronique entre les porteurs de charges circulant au sein des nanotubes de carbone et le spin des complexes ne peut plus être envisagée puisque l'effet semble être le même quel que soit le métal employé. La recherche de ce couplage pour les complexes en question sera donc abandonnée. Deuxièmement, une caractéristique propre au ligand étudié et présente

également pour les complexes de cuivre et de nickel mérite de faire l'objet d'investigations plus poussée : l'apparition d'un caractère ambipolaire pour des valeurs positives du potentiel. Ceci pourrait s'avérer extrêmement intéressant pour l'élaboration de transistors utiles dans les circuits logiques. Cet effet semble plus important dans le cas des complexes de cuivre et son origine et utilité seront étudiées dans la partie suivante.

Le cas des complexes de BS reste encore à étudier. Bien que leurs propriétés, une fois couplés à des CNFET, risquent d'être similaires à celles obtenues pour les ligands BIS, rien n'exclut qu'en raison des chaînes alkyl réduisant la distance d'équilibre entre les complexes et les SWNT, les métaux soient affectés lors de l'assemblage entre les deux entités, ou encore que ces chaînes provoquent directement un changement au niveau du transfert électronique lui-même. A ce titre, les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ des CNFET modifiés par les complexes de Cu_2BS et de Ni_2BS ont été réalisées. Celle associée au cuivre est présentée en figure 4.2.4, les CNFET modifiés par le complexe de nickel présentent les mêmes caractéristiques.

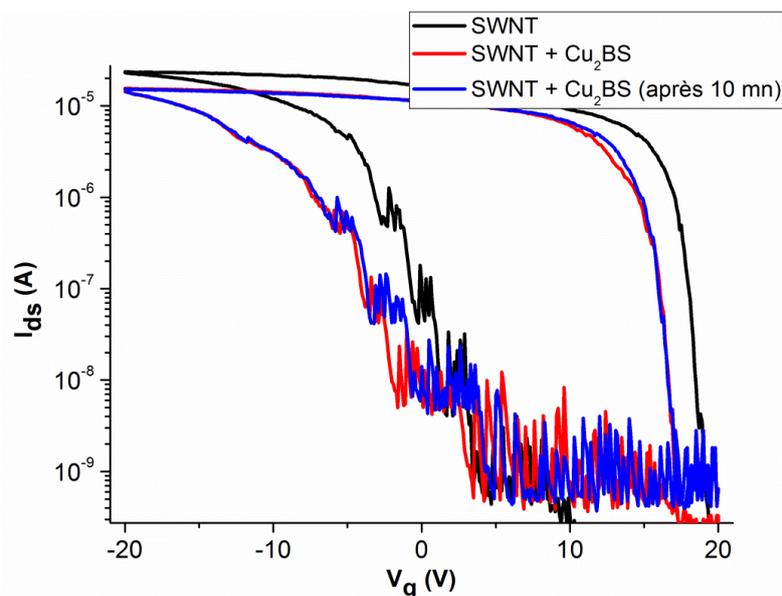


Figure 4.2.4 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), pour ce même CNFET sur lequel est greffé Cu_2BS (rouge), et pour ce dernier 10 mn plus tard.

Ces caractéristiques sont effectivement similaires à celles obtenues pour les complexes de BIS. Un transfert de charge des complexes vers les nanotubes de carbone est à nouveau visible, de même que la diminution du courant dans l'état *On* et que la conservation de la pente *S*. En revanche, le CNFET modifié par les complexes de Cu_2BS ou de Ni_2BS ne présente pas de léger caractère ambipolaire pour les potentiels positifs. Ceci suggère que cette modification de comportement pourrait être directement liée à la nature de l'interaction

électronique entre les orbitales des molécules et celles des canaux de conduction. Les orbitales frontières des complexes de BIS et de BS ne possèdent en effet pas les mêmes propriétés ni les mêmes énergies, ce qui pourrait être un facteur déterminant dans l'existence de ce phénomène ambipolaire.

Cet aspect, déjà mentionné précédemment dans le cas des complexes de M_2BIS , pourrait s'avérer extrêmement intéressant pour la future élaboration de circuits logiques basés sur ces transistors modifiés et va être étudié plus en détails dans la partie suivante.

4.2.2 Optimisation de l'interaction complexe-SWNT dans les CNFET

Des mesures effectuées précédemment ressortent deux aspects importants qui vont être étudiés plus en détail ici : le décalage en potentiel V_{th} et le caractère ambipolaire qui sont observés une fois que les complexes de BIS sont assemblés sur les CNFET. L'idée pour étudier plus précisément ces effets repose sur la possibilité de réaliser des interactions non-covalentes uniquement entre les complexes et les nanotubes de carbone, et d'augmenter la couverture des nanotubes par les complexes en additionnant toujours plus de ces derniers sur le dispositif CNFET. Ceci est possible en raison de la propriété suivante : une fois les molécules assemblées sur les SWNT, celles-ci ne devraient plus pouvoir être dissociées du dispositif (à moins d'utiliser un traitement destructeur comme le chauffage ou les ultrasons qui risqueraient de détériorer les systèmes électriques) lors de divers traitement chimiques doux comme un nettoyage de la surface avec un solvant tel que le DCE. C'est précisément ce qui a été recherché et réalisé ici : les dispositifs ont été rincés abondamment au dichloroéthane (12 mL) de manière à éliminer tous les complexes qui ne se seraient pas adsorbés sur les nanotubes pour ne garder que ceux intervenant directement dans l'interaction non-covalente avec les SWNT. Cette succession assemblage-rinçage constitue un cycle qui a été répété plusieurs fois afin d'assembler toujours plus de molécules sur les nanotubes de carbone, la couverture étant supposée non-totale à l'issue du premier cycle à cause probablement d'une cinétique d'assemblage très lente. Ainsi, plus le nombre de cycles réalisés est important, plus la quantité de molécules assemblées sur les dispositifs devrait être importante. On notera au passage que les complexes de bisalophen ne présentent aucune affinité pour les surfaces de silice comme l'ont montré des manipulations réalisées par une équipe du laboratoire par le passé.

Comme cela a été mentionné au paragraphe précédent, le transfert de charge observé semble dû uniquement au ligand tandis que le caractère ambipolaire pourrait être lié à la position en énergie des orbitales des complexes directement impliqués dans le phénomène. En comparant le ligand BIS et ses deux complexes de nickel et de cuivre associés, il apparaît que c'est ce dernier qui semble conduire au caractère ambipolaire le plus marqué. Le procédé d'assemblages-rinçages successif a donc été réalisé pour des CNFET modifiés à l'aide de complexes de Cu_2BIS en premier lieu (Fig. 4.2.5.a).

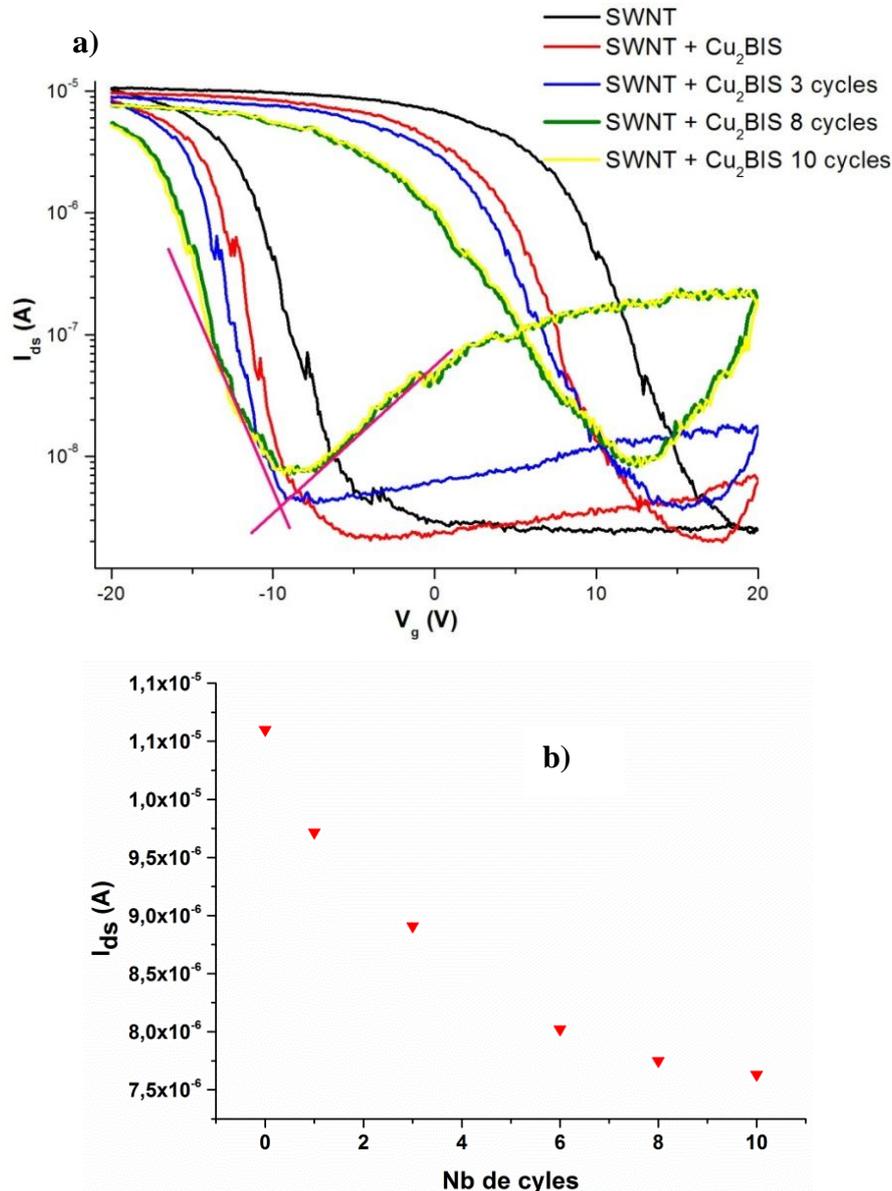


Figure 4.2.5 : a) Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), et pour ce même CNFET sur lequel ont été déposés les complexes de Cu_2BIS (rouge). Les caractéristiques bleue et verte et jaune correspondent au même dispositif sur lequel plusieurs cycles d'assemblage-lavage (3, 8 et 10 respectivement) ont été réalisés. b) Variation du courant dans l'état Off en fonction du nombre de cycles.

Deux phénomènes d'importance capitale apparaissent sur les caractéristiques comparées du CNFET et des CNFET traités par des cycles successifs. Tout d'abord, lorsque la quantité de molécules assemblées augmente au fur et à mesure de la répétition des cycles mentionnés, le potentiel de palier V_{th} est progressivement décalé vers les potentiels négatifs (de -8.12 V pour le premier assemblage à -10.29 V pour 8 à 10 cycles successifs). Ceci indique deux choses : que la couverture initiale de la surface des canaux par les complexes n'était effectivement pas totale avec la première méthode d'assemblage (ce qui est confirmé par la Fig. 4.2.5.b), et que plus la quantité de molécules adsorbée sur les SWNT augmente, plus le phénomène de transfert de charge associé est important. L'importance du couplage électronique entre le ligand bisalophen et les nanotubes de carbone est donc logiquement dépendant du taux de couverture de ces derniers par les molécules utilisées. Ensuite, il apparaît que plus la quantité de molécules adsorbées sur les tubes est importante, plus le caractère ambipolaire semble marqué. En effet la pente avec laquelle cet effet est amorcé (pente magenta > 0) augmente progressivement avec le nombre de cycles effectués, passant de 0.12 nA / V après le premier assemblage à 0.55 nA / V après 8 cycles successifs, soit une augmentation d'un facteur 4.5. Ceci met en avant le fait que la quantité de complexes adsorbés est directement liée à l'importance de l'effet ambipolaire observé pour les dispositifs, c'est-à-dire à l'importance du dopage de type n (électrons) qui apparaît sur les caractéristiques.

Une fois ces résultats obtenus pour le cuivre, ils ont été comparés à ceux du nickel (Fig. 4.2.6) et du ligand seul (non présenté ici).

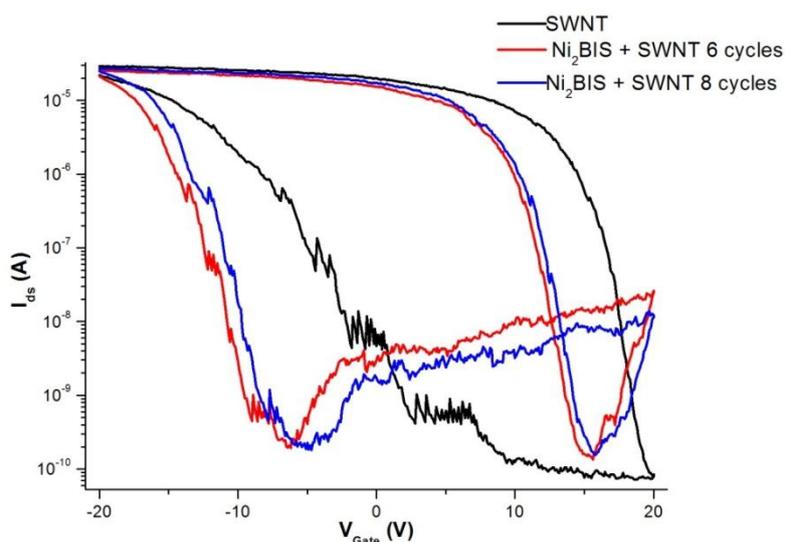


Figure 4.2.6 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), et de ce même CNFET sur lequel ont été déposés les complexes de Ni_2BIS suite à 6 (bleu) et 8 (rouge) cycles successifs d'assemblage-lavage.

Le même phénomène d'ambipolarité de plus en plus importante du dispositif avec le nombre croissant de cycles apparaît, que ce soit pour le nickel ou le ligand, ce qui confirme une fois de plus l'absence de participation du métal à l'interaction électronique existant avec les nanotubes de carbone.

Avant de chercher à déterminer l'origine exacte de ce caractère ambipolaire, il est d'abord nécessaire de vérifier s'il s'agit bien là d'un effet intrinsèque en s'assurant qu'aucun des facteurs externes n'est à même de produire le même effet. Les pentes sous palier S étant identiques après les assemblages successifs et les molécules excédentaires étant éliminées par le solvant, l'effet recensé ne peut être dû à des effets intervenant au niveau de l'environnement direct du nanotube (surface de silice) ou de son interface avec les électrodes. De plus, un simple test de l'effet du solvant (DCE) sur les dispositifs permet d'exclure également l'influence de ce dernier sur le dopage n observé (Fig. 4.2.7).

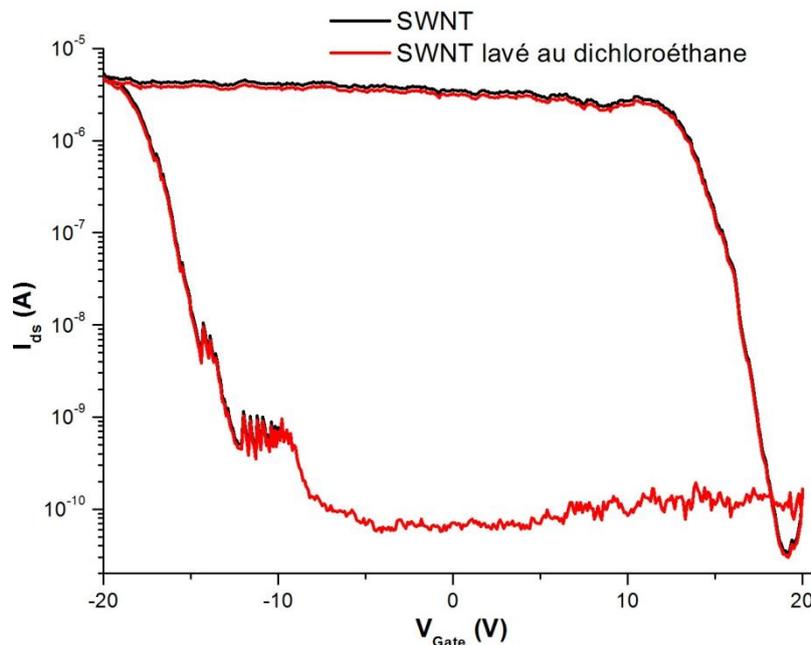


Figure 4.2.7 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), et de ce même CNFET lavé abondamment à l'aide de dichloroéthane (rouge).

Enfin, il est également possible d'écarter la possibilité selon laquelle le caractère ambipolaire croissant serait dû à un décalage global et progressif de la caractéristique des CNFET vers les potentiels négatifs à cause du transfert de charge de plus en plus important. En effet, dans le cas des complexes de BS (Fig. 4.2.4), ce caractère ambipolaire n'intervient pas, et ce malgré l'apparition du phénomène de transfert de charge.

Tout ceci permet de conclure quant à l'origine intrinsèque aux systèmes modifiés de cet effet ambipolaire, et une explication de l'origine de ce phénomène peut être avancée. Il est pour cela nécessaire de considérer à la fois les bandes de valence et de conduction d'un nanotube de carbone de type semi-conducteur et l'orbitale frontière des complexes susceptible de transférer des électrons aux nanotubes de carbone, la Highest Occupied Molecular Orbital (ou HOMO) comme présenté sur la figure 4.2.8.

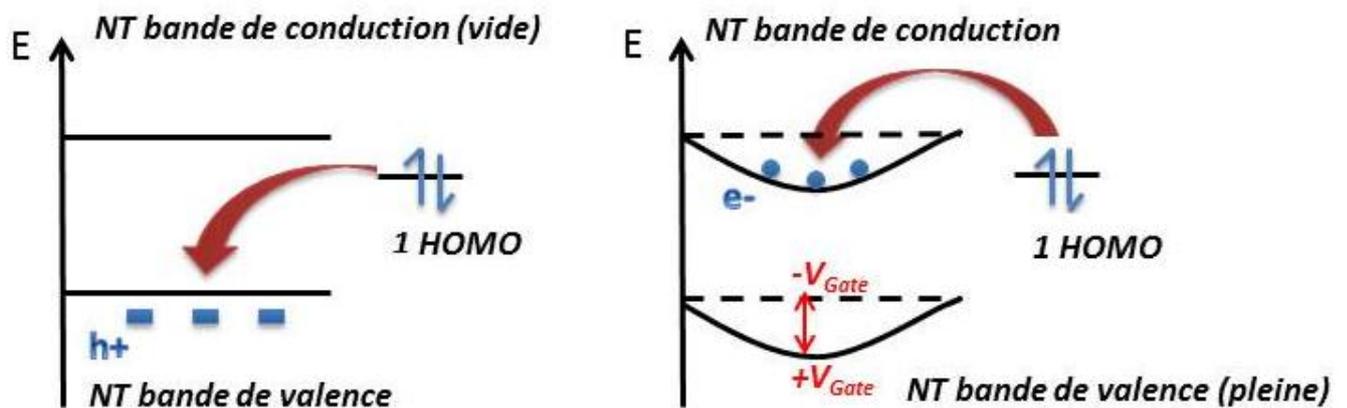


Figure 4.2.8 : Diagrammes de bandes des nanotubes de carbone et position relative de la HOMO des complexes de BIS expliquant l'origine des phénomènes de transfert de charges existant avec ou sans application d'un potentiel de grille.

En l'absence de potentiel de grille, les bandes associées aux nanotubes de carbone sont « droites ». La HOMO associée aux complexes de BIS est située dans le GAP des nanotubes semi-conducteurs qui, connectés aux électrodes et déposés sur une surface de silice, présentent une conduction de type p (trous). Un transfert de charge a donc lieu depuis l'orbitale pleine des molécules vers la bande de valence des nanotubes de carbone. Celui-ci conduit à former des paires électrons-trous et à diminuer le nombre de porteurs de charge excédentaires au sein du SWNT. Cet effet provoque ainsi le décalage vers les potentiels négatifs de la caractéristique $I_{ds} = f(V_g)$.

L'application d'un potentiel de grille en revanche a un effet direct sur le diagramme de bandes des nanotubes puisqu'il courbe ces dernières. Ainsi, plus V_g augmente, plus l'énergie associée au minimum de la bande de conduction décroît, jusqu'à passer sous la HOMO des composés de BIS. A ce moment, le transfert de charge existant initialement entre la HOMO et la bande de valence va se produire cette fois vers la bande de conduction. Celle-ci se peuple alors d'électrons qui deviennent les porteurs de charge majoritaire. Le transistor présente en conséquence une caractéristique de type n et l'importance de l'effet ambipolaire augmente avec la quantité de molécules adsorbées.

Cette interprétation est renforcée par l'observation expérimentale de la valeur du potentiel de grille associée à l'intersection des pentes S correspondant aux branches p et n des caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$, potentiel pour lequel le phénomène de piégeage/libération de charges change de nature (trous puis électrons). En effet, sur la figure 4.2.5, on peut observer que le potentiel V_{th} correspondant au croisement de ces pentes est situé à peu près à la même valeur (~ -10 V) pour chacune des caractéristiques (notamment pour celles associées à 3, 8 et 10 cycles), ce qui signifie que le transfert supposé à l'origine de l'effet ambipolaire se produit au même moment, et ce quelle que soit la quantité de molécules adsorbées à la surface des nanotubes de carbone. Seul un phénomène intrinsèque comme l'énergie des orbitales impliquées dans le transfert permet donc d'expliquer le phénomène observé ainsi que son évolution.

Au final, même si le couplage magnéto-électronique escompté entre les électrons célibataires des complexes de cuivre et le flux électronique circulant au sein des nanotubes de carbone n'a pas été observé dans le cas des ligands de type bisalophen, deux informations importantes sont apparues en étudiant les caractéristiques comparées des CNFET et des CNFET modifiés. Le ligand bisalophen est sujet à un transfert de densité électronique vers les nanotubes de carbone lorsqu'il est assemblé sur ces derniers. Ce phénomène de transfert d'électrons n'est pas influencé par la complexation d'un métal par le ligand en question et il augmente avec le nombre de molécules s'adsorbant sur la surface des SWNT. Une autre information apparaît dans le cas particulier des complexes de BIS : l'existence d'un caractère ambipolaire modulable. En effet, en réalisant un nombre de cycles d'assemblage-lavage adéquat, il est possible de moduler la caractéristique $I_{ds} = f(V_g)$ à souhait et d'obtenir au final un dispositif capable, en fonction du potentiel de grille imposé, de fonctionner à la fois comme un conducteur de type p et comme un conducteur de type n. Ce dernier aspect est extrêmement intéressant pour toute application éventuelle en électronique puisque les composants de type n-p sont très utilisés dans les circuits logiques. On pourrait alors imaginer élaborer de nouveaux types de dispositifs électroniques à base de nanohybrides intégrant ces propriétés d'ambipolarité et créer de nouveaux types d'inverseur de type CMOS ou de circuits logiques. Cette existence conjointe de conducteurs de deux types pourrait également conduire à des phénomènes d'émission par recombinaison électron-trou. Ce phénomène de photoconduction couplé à la monodimensionnalité des nanotubes de carbone pourrait être exploité dans de nouveaux types de photo-détecteurs polarisés ou d'émetteurs polarisés de rayonnement infra-rouge à l'échelle nanométrique.

Le but initial d'obtenir un couplage magnéto-électronique n'a pas été atteint dans le cas de ces complexes mais ceci n'empêche pas d'imaginer d'autres types d'effets et applications faisant intervenir les métaux situés au sein des cavités du bisalophen. Ceux-ci vont maintenant être présentés.

4.2.3 Application aux capteurs

Comme il vient d'être mentionné, d'autres applications à la présence du métal de transition dans les complexes de bisalophen peuvent être envisagées. En effet, une fois les complexes assemblés sur les nanotubes de carbone, les métaux présents dans les cavités possèdent encore un site de coordination vacant : le site axial dirigé vers l'extérieur de l'adduit. Les métaux sont alors susceptibles de former une liaison avec des ligands tels que des chlorures ou des cyanures. Ceci pourrait modifier la géométrie locale initialement de type plan carré autour du métal (et conduire à une géométrie de type C_{4v} , D_{3h} ou Oh). Cette modification serait susceptible de perturber la délocalisation électronique au sein du ligand et donc de modifier l'interaction de ce dernier avec les systèmes de type CNFET. Le dispositif constitué de nanohybrides pourrait ainsi jouer le rôle de détecteurs d'anions simples tels que ceux mentionnés précédemment.

Dans cette optique, des CNFET déjà modifiés par des complexes de Cu_2BIS et obtenus par la méthode des cycles présentés précédemment ont été mis en présence d'ion chlorures. Les plaques contenant les transistors sont placées dans un bécher contenant une solution saturée en $NaCl$ sous agitation puis rincées à l'eau et séchées pour au final être replacées dans la cavité où le taux d'humidité est ramené à 1%. Les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ enregistrées au fur et mesures des étapes mentionnées sont présentées sur la figure 4.2.9.

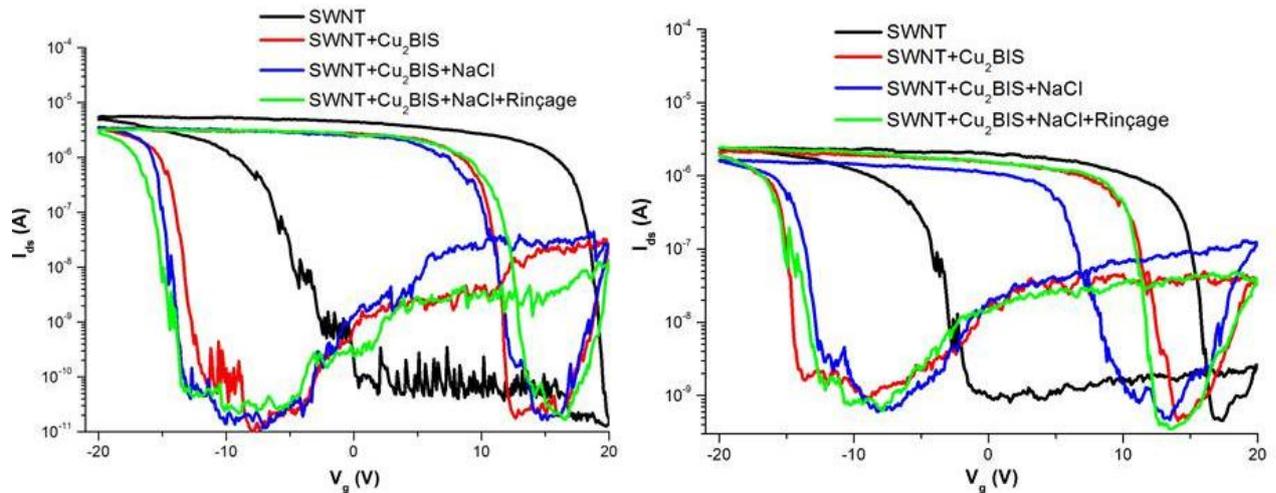


Figure 4.2.9 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour deux CNFET non modifiés (noir), pour ces CNFET sur lesquels ont été assemblés les complexes de Cu_2BIS par la méthode décrite précédemment (rouge), pour ces derniers mis en présence d'une solution saturée de $NaCl$ avant (bleu) et après (vert) rinçage.

Les mêmes effets d'ambipolarité et de transfert de charge apparaissent sur les caractéristiques comparées des CNFET seuls et modifiés par les complexes de Cu_2BIS après 8 étapes d'assemblage-lavage. Une fois que les transistors sont plongés dans la solution saturée en $NaCl$, deux effets opposés sont observables au niveau des caractéristiques obtenues pour deux CNFET différents. Dans un cas on observe un décalage du passage de l'état *On* à l'état *Off* vers les potentiels négatifs tandis que dans l'autre le décalage en question se produit vers les potentiels positifs, et ceci même après la dernière étape de rinçage. Alors que tous les résultats obtenus sur les CNFET jusqu'à présent étaient reproductibles (testés sur plus de 20 transistors différents à chaque fois), on observe ici (et pour les 5 autres transistors testés dans ce cas) des effets complètement aléatoires et d'intensités variables. Il est donc évident que la solution de $NaCl$ a un effet sur les dispositifs mais que celui-ci semble dû à une accumulation de différents facteurs. Ainsi, les électrodes ou l'interface électrode-SWNT sont peut-être affectées par les ions Na^+ ou Cl^- ou bien les complexes étant très faiblement solubles dans l'eau se sont peut-être réorganisés à la surface des nanotubes de carbone. Il est aussi possible que la solution aqueuse modifie la surface de silice. Quoiqu'il en soit, aucun effet reproductible pouvant être associé à l'éventuelle formation d'une nouvelle liaison $Cu-Cl$ et à un réarrangement de la densité électronique du ligand n'est observable. L'utilisation de complexes de type M_2BIS pour modifier des CNFET afin d'en faire des détecteurs s'avère infructueuse.

Il est cependant possible de se demander à juste titre, dans le cadre des applications aux capteurs, si la nature du métal peut être mise en cause dans l'absence de formation d'une liaison M-Cl une fois les complexes assemblés sur les CNFET. Les résultats risquent effectivement d'être similaires pour la première série des métaux de transition à l'état d'oxydation +II, cependant, il est possible d'imaginer qu'un complexe réalisé à partir d'un métal dans un état d'oxydation plus élevé aurait plus de chances de capter un ion Cl^- . Ainsi, le complexe de $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{BIS}$ pourrait être synthétisé et étudié dans cette optique. Ces travaux seront réalisés dans un futur proche par notre équipe de recherche.

Au final, les mesures de transport réalisées montrent que les complexes synthétisés à partir du BIS et du BS n'interagissent avec les nanotubes de carbone que grâce au ligand. De ce fait, que ce soit pour observer un couplage magnéto-électronique ou pour se servir des CNFET modifiés comme détecteurs, les dispositifs à base de nanohybrides réalisés se sont révélés infructueux. Cependant, les mesures de spectroscopies optiques réalisées au chapitre 3 semblent indiquer qu'un effet se produit au niveau des orbitales à fort caractère métallique (bande MLCT). L'absence de corrélation entre ces deux types de données peut être associée à l'origine différente des orbitales impliquées dans le transfert de charge et dans les transitions électroniques. D'après le modèle proposé, le transfert de charge observé impliquerait en effet la HOMO des complexes qui, d'après les calculs théoriques réalisés pour le Cu_2BIS , possèdent de très faibles contributions métalliques au niveau schéma orbitalaire. Ces HOMO ont donc peu de chance de correspondre aux mêmes orbitales que celles impliquées lors des transitions de type MLCT observables sur le spectre d'absorption des complexes et affectées lors de l'interaction. Faute de temps, nous ne sommes malheureusement pas allés plus loin dans l'étude orbitalaire des phénomènes observés mais des manipulations de spectroscopie et des calculs théoriques plus poussés sont envisagés afin d'approfondir cette étude dans un futur proche.

En revanche, le ligand seul ou complexé présente des caractéristiques électroniques (position énergétique de la HOMO, transfert de densité électronique possible) qui lui permettent de générer des propriétés extrêmement prometteuses une fois qu'il est mis en interaction avec les canaux de dispositifs de type CNFET (transfert de charge, ambipolarité). Ces derniers, une fois modifiés pourront s'avérer utiles une fois intégrés dans des circuits logiques en raison de la modulation possible du caractère ambipolaire observé. Enfin, il est possible d'imaginer que les propriétés électroniques découvertes seront également présentes

pour des complexes analogues avec des métaux à des degrés d'oxydation différents qui pourraient se révéler intéressants dans le but de créer des capteurs spécifiques.

4.3 MESURES DE TRANSPORT POUR LES ASSEMBLAGES SWNT-COMPLEXES DE SALOPHEN^[17]

Au chapitre 3, il a été mentionné qu'aucun des complexes dérivés du salophen obtenus et étudiés ne pouvait réaliser d'interaction stable avec les nanotubes de carbone, mais qu'un d'entre eux, le complexe de $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$, serait testé directement sur les dispositifs de type CNFET. L'étude de ce dernier ainsi que du complexe binucléaire associé sera réalisée et présentée dans cette partie afin de déterminer s'il existe ou non une interaction entre les complexes et les nanotubes dans ces cas précis.

Les études de spectroscopies optiques effectuées sur le complexe binucléaire de $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ montrent que celui-ci ne s'assemble pas sur les parois des nanotubes de carbone. Une étude préalable de ce dernier sur les CNFET va néanmoins être effectuée puisque son analogue d'Ho semble posséder les propriétés de blocage de l'aimantation à basse température caractéristiques d'une molécule aimant (cette information ayant été obtenue au dernier moment, les résultats seront uniquement présentés pour le Tb, ceux pour l'Ho feront l'objet d'études ultérieures). Cela permettra à la fois de connaître les phénomènes mis en jeu entre ce type de complexe dinucléaire et des transistors à nanotubes et d'utiliser ces dinucléaires en tant que référence comme complexe « inactif sur les nanotubes » de la même famille que le complexe mononucléaire. Une solution de $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ dans du dichloroéthane a été réalisée et déposée sur les dispositifs de type CNFET de la même manière que celle décrite pour les complexes de bisalophen, mais dans ce cas aucun cycle d'assemblage-rinçage n'a été réalisé. Les molécules sont déposées sous forme de multicouches sur les plaques étudiées et analysées directement (Fig 4.3.1).

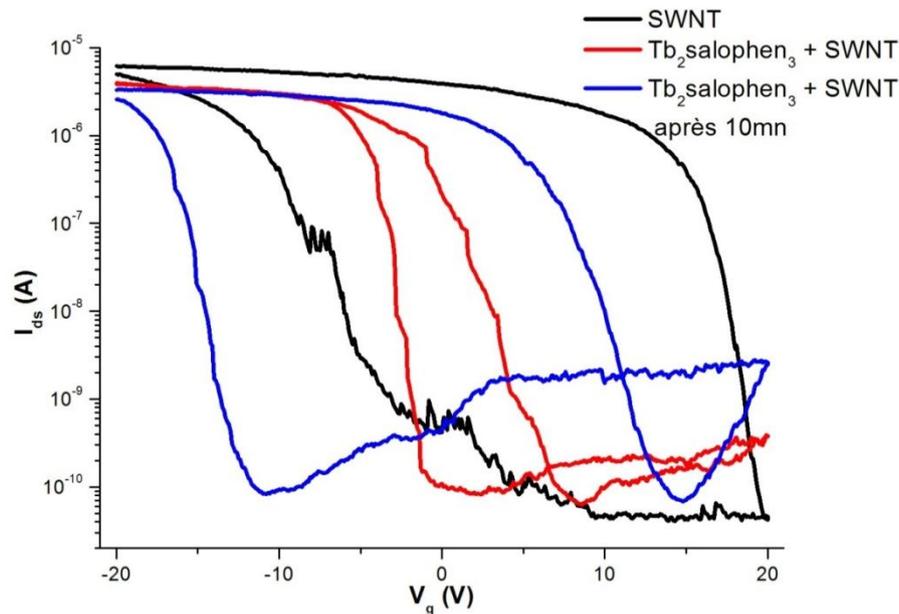


Figure 4.3.1 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), pour ce même CNFET sur lequel est greffé le complexe $[Tb_2(salophen)_3]$ (rouge), et pour ce dernier 10 mn plus tard.

La caractéristique obtenue pour le CNFET modifié par le complexe binucléaire est très différente de celle obtenue pour le dispositif nu. L'effet le plus important est la réduction de la largeur de l'hystérèse obtenue. En s'appuyant sur la littérature mentionnée en 1.2, tout effet associé à des rétrécissements / élargissements de l'hystérésis est attribuable à des modifications de l'environnement du nanotube constituant le canal dans le CNFET, et notamment au niveau de la surface de silice à l'interface avec les SWNT. En effet, celle-ci, à travers la présence de groupement silanols (Si-OH) joue le rôle de piège pour les charges expulsées du nanotube lors de l'application d'un potentiel de grille. Toute perturbation de ce processus affecte fortement la caractéristique du CNFET, ce qui amène à suggérer que le complexe $[Tb_2(salophen)_3]$ forme une multicouche lors du dépôt sur les plaques de transistors et modifie les propriétés de réceptacle de charges de la surface de silice à l'interface avec le nanotube. Plusieurs hypothèses concernant l'origine de cette modification peuvent être émises : les molécules en question peuvent soit se lier d'une façon ou d'une autre à la silice, diminuant ainsi la quantité de pièges à l'interface, ce qui expliquerait l'augmentation la valeur du potentiel V_{th} , soit jouer elles-mêmes le rôle de pièges en recouvrant la surface de silice et en coupant ou diminuant fortement tout contact entre cette surface et le SWNT. Dans ce dernier cas, le plus probable, la couche de complexe binucléaire formerait un écran à l'expulsion des charges du nanotube au niveau de l'interface avec la silice et celles-ci seraient

alors piégées directement sur les complexes à la nouvelle interface avec les SWNT. L'affinité des charges pour le $[Tb_2(\text{salophen})_3]$ étant vraisemblablement plus faible que pour les silanols, le potentiel V_{th} à appliquer pour les expulser du tube est par conséquent plus important, et ceci se traduit de façon analogue sur le potentiel en retour, pour lequel on passe de l'état *Off* à l'état *On*, qui voit sa valeur diminuer.

Cette variation de la caractéristique du CNFET pourrait donc, dans le cas où notre hypothèse serait vérifiée, être observée pour toute molécule ou complexe ayant la même affinité pour la silice et les nanotubes que le complexe binucléaire.

Afin d'explorer l'effet de l'application répétée de plusieurs variations successives du potentiel de grille, nous avons effectué un deuxième cycle (Fig. 4.5.1). La caractéristique obtenue diffère profondément des deux précédentes. Cette fois-ci, trois phénomènes importants sont remarquables. Premièrement, la largeur du cycle redevient égale à celle du nanotube non modifié ce qui suggère la disparition des effets de piégeage de charges additionnels et donc une modification profonde de la nature de l'espèce chimique. Deuxièmement, le cycle d'hystérèse se décale vers les potentiels de grille négatifs ce qui est généralement attribué à un transfert de densité électronique de la nouvelle espèce vers les nanotubes. Enfin, un effet ambipolaire apparaît. Il est intéressant de noter que toutes ces caractéristiques sont similaires à celles observées quand le complexe binucléaire de bisalophen est assemblé sur les SWNT. Le raisonnement spontané est de considérer que des ligands salophen ou complexes basés sur ce ligand possédant des propriétés similaires à celle de BIS et de BS sont venus se fixer sur le canal de conduction du CNFET, générant ainsi un transfert de charge et un effet ambipolaire analogue à ceux observés précédemment.

L'hypothèse conséquente à l'observation de cette nouvelle caractéristique consiste à considérer qu'il y aurait une possible dégradation du complexe binucléaire liée aux énergies déployées lors de l'établissement du courant. Une supposition quant à la dégradation effectivement réalisée peut être avancée à la lumière des travaux du groupe de Costes^[10, 11]. Ce dernier a démontré qu'il existait un équilibre entre les complexes mono et binucléaires en solution selon l'équation suivante :



Cet équilibre est permis en raison de la fragilité d'un des pans de l'édifice constituant le complexe binucléaire. En effet, un des atomes de terbium (haut) est lié à 2 unités N_2O_2 appartenant à deux ligands salophen différents tandis que l'autre (bas) est lié à une unité N_2O_2 et une molécule de solvant (dans notre cas l'éthanol). L'effet chélate pour le premier des deux atomes est donc bien plus important que pour le second et la rupture des liaisons

conduisant à l'équilibre présenté se produit au niveau des deux liaisons Tb-O pour le terbium du bas (Fig. 4.3.2) et génère les deux édifices atomiques mentionnés plus haut.

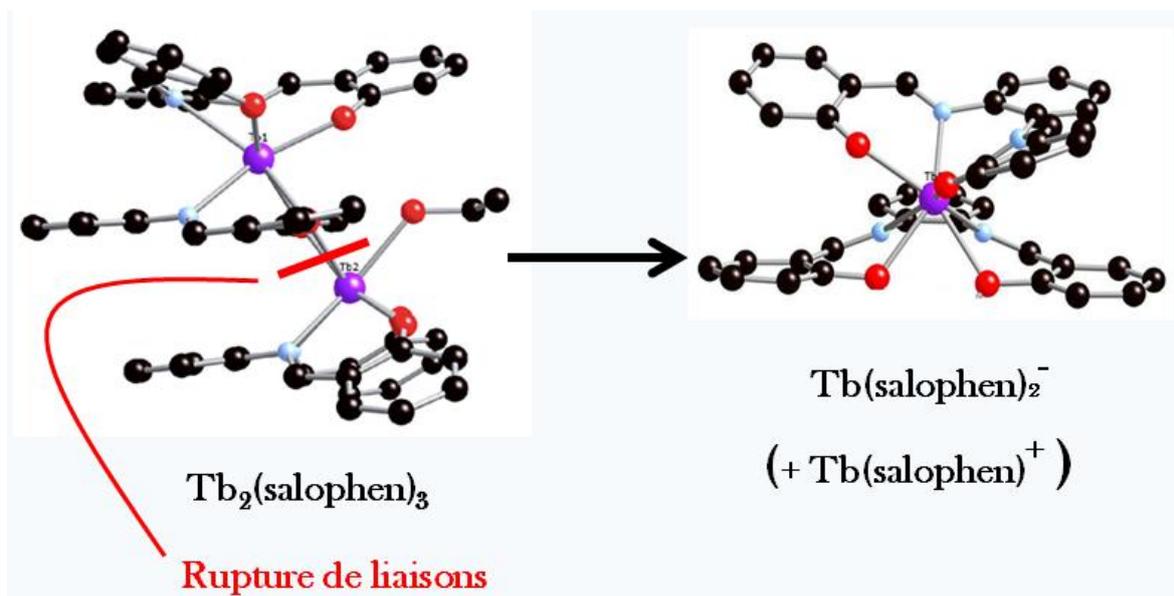


Figure 4.3.2 : Structures du complexe $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ et de celle supposée du $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ obtenue à partir de la précédente suite à la rupture de deux liaisons Tb-O. Pour mieux visualiser le dinucléaire, se référer aux différents points de vue présentés en annexe I.

A la lumière de cet équilibre entre les différents complexes, ainsi qu'en considérant des études préalables montrant que le salophen ne s'assemble pas sur les nanotubes de carbone, il est possible de faire une hypothèse sur l'origine de la variation brutale de la caractéristique obtenue lors du second passage d'un flux de charges à travers le dispositif. Celle-ci pourrait être provoquée par le premier passage du courant et être due à la séparation du complexe initial en deux entités de charges opposées dont une des deux s'assemblerait sur les nanotubes de carbone. Ces derniers étant, dans les systèmes étudiés, des conducteurs de type p (trous majoritaires), il est logique de penser que le complexe chargé négativement aura une plus forte affinité pour les nanotubes.

Afin de vérifier cette hypothèse, le complexe de $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ chargé négativement a été synthétisé et déposé sur une plaque contenant les CNFET. La caractéristique $I_{ds} = f(V_g)$ a été enregistrée (Figure 4.3.3).

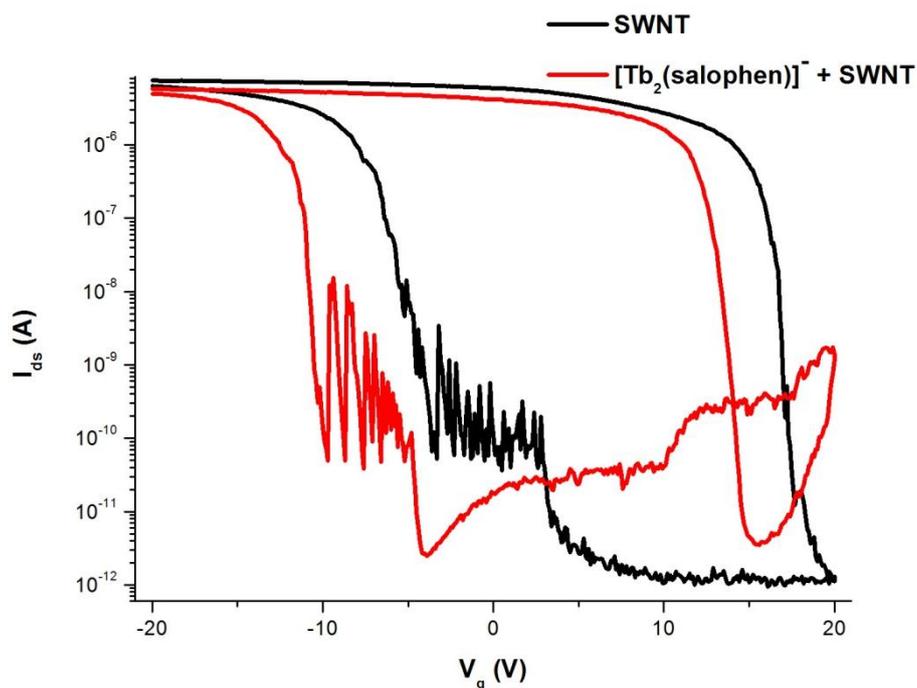


Figure 4.3.3 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), pour ce même CNFET sur lequel est greffé le complexe $[Tb(salophen)_2]^-$ (rouge).

Deux observations peuvent immédiatement être effectuées au vu des caractéristiques obtenues : le complexe étudié s'assemble sur les nanotubes de carbone et possède des caractéristiques proches de celles du bisalophen, et les modifications observées sont strictement identiques à celles présentées dans le cas du complexe binucléaire lors du second balayage de V_g après dix minutes. Lors de l'adsorption de ce complexe sur les nanotubes de carbone, on peut observer un transfert de charge du complexe vers les SWNT ainsi qu'un effet ambipolaire. Ceci prend son sens à la vue de la structure du complexe, basée sur des ligands salophen proches des bisalophen observés précédemment. Cependant, alors que le ligand seul ne présente aucune interaction avec les nanotubes de carbone (Fig. 4.3.4), si ce n'est celle d'une couche écrantant le potentiel (de manière analogue au complexe binucléaire), le complexe de $[Tb(salophen)_2]^-$ présente lui une affinité pour ces derniers. La charge de l'édifice a donc ici une importance puisqu'elle va permettre, via une interaction électrostatique supplémentaire existant avec les SWNT chargés positivement (courant de trous, conducteurs de type p), l'adsorption non covalente des complexes sur les tubes. Cette manipulation permet en outre d'obtenir une véritable signature de l'ensemble CNFET- $[Tb(salophen)_2]^-$ et de l'identifier au cours des mesures effectuées sur le $[Tb_2(bisalophen)_3]$ comme apparaissant lors du second passage (après dix minutes).

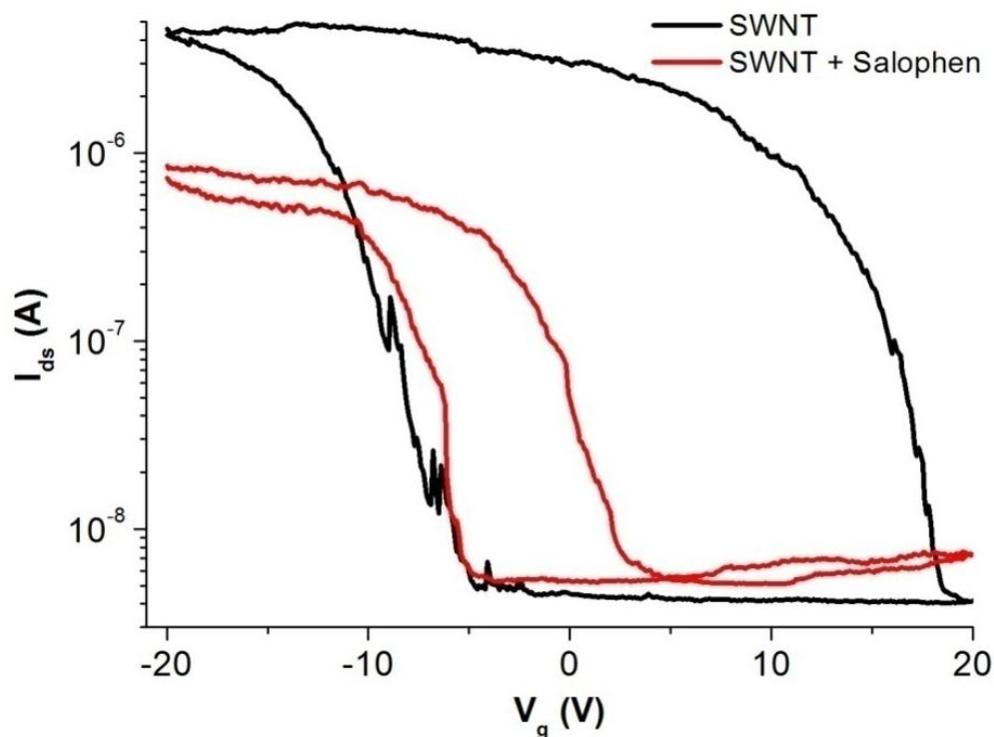


Figure 4.3.4 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), pour ce même CNFET sur lequel est greffé le ligand salophen (rouge).

Le dispositif CNFET permettrait donc ici, grâce à l'application d'un champ électrique, de rompre des liaisons existant au sein d'un édifice proche (à l'interface) du nanotube constituant le canal. Le complexe, en raison de l'existence d'un moment dipolaire et de la fragilité de certaines liaisons, se décomposerait en deux espèces de charges opposées, dont une (celle chargée négativement) aurait une forte affinité pour les nanotubes de carbone parcourus par des trous et s'assemblerait sur ces canaux (Fig. 4.3.5). Le tout serait responsable des modifications observées dans le cas du $[Tb_2(\text{bisalophen})_3]$.

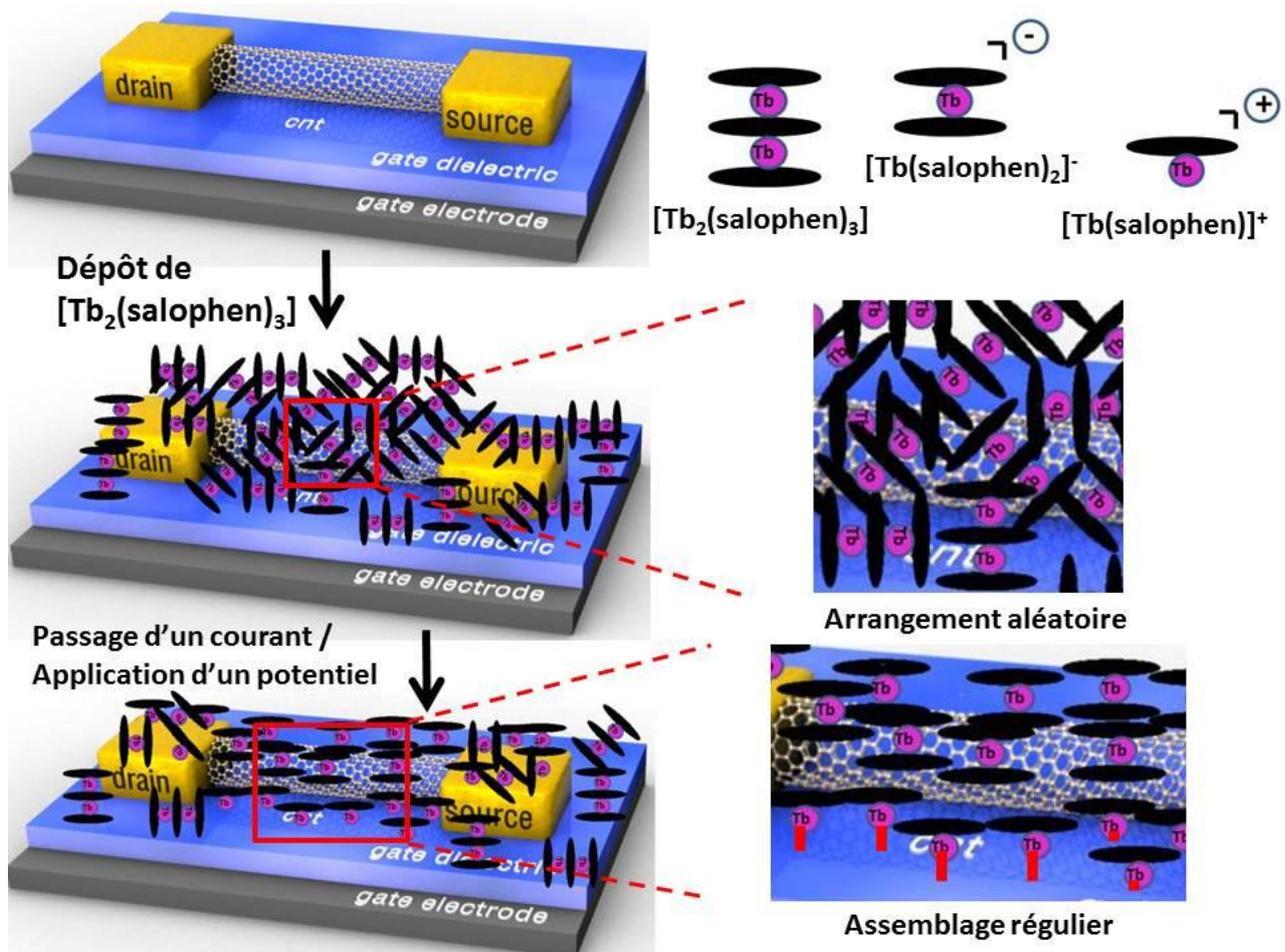


Figure 4.3.5 : Mécanisme d'évolution du CNFET modifié par les complexes de $[Tb_2(bisalophen)_3]$ lors du passage d'un courant / application d'un champ électrique. En premier lieu les complexes se disposent aléatoirement sur le dispositif et jouent probablement le rôle de pièges à l'interface avec le nanotube pour les charges expulsées de ce dernier lors de l'application du potentiel de grille. Ce potentiel de grille, associé au courant qu'il module, a justement aussi pour effet de provoquer des ruptures de liaisons au sein des complexes, conduisant à deux fragments chargés distincts. Un d'entre eux (celui de charge négative) s'assemble sur les nanotubes de carbone. Ce phénomène est favorisé par l'attraction électrostatique entre les deux entités. L'autre moitié se fixe probablement sur les silanols de la surface via la création de nouvelles liaisons Tb-O (symbolisées par des traits rouges sur le schéma en bas à droite). On obtient ainsi un assemblage régulier de $[Tb(salophen)_2]^-$ à la surface du nanotube et de $[Tb(salophen)]^+$ sur la silice à proximité immédiate du SWNT.

Il reste maintenant un point à démontrer : le rôle du potentiel champ \vec{E} / courant parcourant le nanotube dans la dégradation de l'édifice. Pour vérifier cela des mesures successives (espacées chacune d'une minute) sur un CNFET modifié par le complexe

dinucléaire ont été réalisées. Au lieu de procéder comme précédemment et de soumettre le système à un balayage en potentiel de grille de -20 V à + 20 V, ce qui semble provoquer la rupture immédiate et totale des liaisons fragiles au sein de tous les complexes, les mesures ont été réalisées pour plusieurs passages successifs sur des plages de potentiel plus restreintes (de [-20 V à -10 V] et de [-20 V à -8 V], valeurs négatives) de manière à essayer d'observer le passage progressif du dinucléaire au mononucléaire (Fig. 4.3.6).

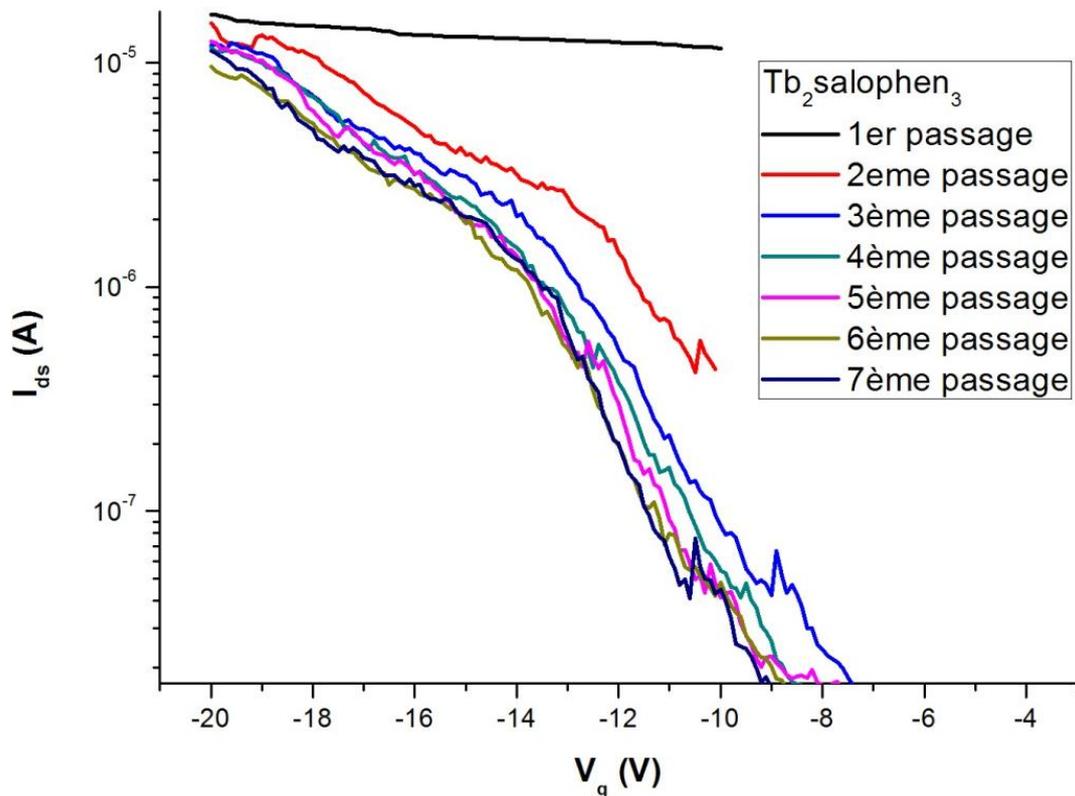


Figure 4.3.6 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour des CNFET modifiés par des complexes de $[Tb_2(bisalophen)_3]$ au cours de plusieurs balayages aller de -20 V à -10 ou -8V. Chaque passage est réalisé avec une minute d'écart avec le précédent.

Au fur et à mesure de l'application de potentiels de grille, la pente des courbes devient de plus en plus négative. Il apparaît clairement qu'après chacun des trois premiers passages la variation de courant avec le potentiel de grille est différente. C'est donc bien l'application d'un potentiel de grille et le passage d'un courant dans le dispositif qui conduit à la rupture des liaisons au sein des complexes déposés à l'interface. Sous l'effet d'un courant / champ \vec{E} , le complexe $[Tb_2(salophen)_3]$ se scinde donc en deux entités, le $[Tb(salophen)_2]^-$ et le $[Tb(salophen)]^+$ et le premier des deux s'assemble à cette occasion sur les nanotubes de carbone. Cet assemblage est stable, comme le montrent les caractéristiques à partir du

quatrième passage, et est favorisé par l'interaction électrostatique existant entre les deux espèces.

Les expériences réalisées avec les complexes mono et binucléaires de terres rares illustrent la possibilité pour ces dispositifs de jouer le rôle d'analyseur structural, en associant une caractéristique électrique spécifique à un agencement spatial donné d'atomes. On peut ainsi imaginer que cette technique, moyennant quelques améliorations et précisions, pourrait permettre, couplée à des études en IR, RMN et en spectrométrie de masse, de caractériser certaines espèces. L'autre information que nous apportent ces mesures sur ces CNFET modifiés est la possibilité de réaliser des réactions chimiques induites par le passage du courant au sein du SWNT. Ceci n'est bien sûr réalisable que dans des cas bien particuliers (liaisons faibles, création de charges...) et toute interprétation quant à d'éventuels mécanismes réactionnels doit être considérée avec le maximum de précautions tant le nombre de paramètres à prendre en compte pour ces systèmes est important (substrat, interface, air ambiant, contacts, longueur et densité de surface des SWNT...). De ce fait, nous n'excluons pas la possibilité qu'il existe d'autres interprétations aux phénomènes que nous venons de présenter.

Ces résultats originaux, associés à ceux obtenus pour les complexes de bisalophen permettent d'avancer qu'il est peu probable qu'un métal ou lanthanide situé au sein d'un ligand assemblé sur des nanotubes de carbone participe d'une quelconque façon à l'interaction entre les deux espèces si ses propriétés magnétiques sont trop faibles (paramagnétique, diamagnétique). En considérant les résultats obtenus par le groupe de Wernsdorfer à Grenoble, il apparaît que seules des molécule-aimants (SMM) peuvent être susceptibles, grâce au champ magnétique qu'elles induisent, de générer un couplage magnéto-électronique avec le flux électronique du système. Ainsi, si le complexe $[\text{Ho}_2(\text{salophen})_3]$ s'avère bien être une molécule aimant, il pourra s'avérer intéressant, à la lumière des résultats obtenus, d'étudier ces assemblages dinucléaires/CNFET en collaboration avec ce groupe de Grenoble grâce à leur nanosquid. Dans cette même optique, et bien que les études réalisées au préalable ne montrent pas l'individualisation des SWNT par le POM SMM synthétisé, nous avons décidé d'étudier la possibilité d'un couplage entre les deux espèces mentionnées qui sera présenté dans la partie suivante.

Enfin, même si les métaux / lanthanides ne donnent pas lieu au couplage électronique espéré, des effets intéressants liés aux ligands (transfert de charge, ambipolarité) ou à la nature de l'arrangement spatial des atomes dans le complexe ont pu être mis en avant. A eux

seuls, ceux-ci constituent des sources d'applications intéressantes qui pourraient faire l'objet de recherches plus avancées.

4.4 MESURES DE TRANSPORT POUR LES ASSEMBLAGES SWNT-POM

Comme cela a été présenté au chapitre 3, les molécules de Co₇-Ale-Napht se lient de façon non-covalente aux nanotubes de carbone, mais cette interaction ne permet pas véritablement de les individualiser (pas de signal correspondant aux SWNT pour les adduits en absorption et émission). Ceux-ci vont quand même être étudiés sur les dispositifs de type CNFET dans le but d'explorer l'influence électronique de ces molécules sur les nanotubes. Une solution de POM dans de l'acétonitrile est réalisée dans les mêmes conditions que celles mentionnées précédemment pour les complexes de bisalophen et de salophen. L'acétonitrile est testé seul au préalable et, comme le DCE, ne perturbe aucunement la caractéristique $I_{ds} = f(V_g)$ associée à un transistor donné. Une goutte de 5 μL de la solution précédente est déposée sur les plaques et les propriétés de transport des dispositifs sont analysées (Fig. 4.4.1).

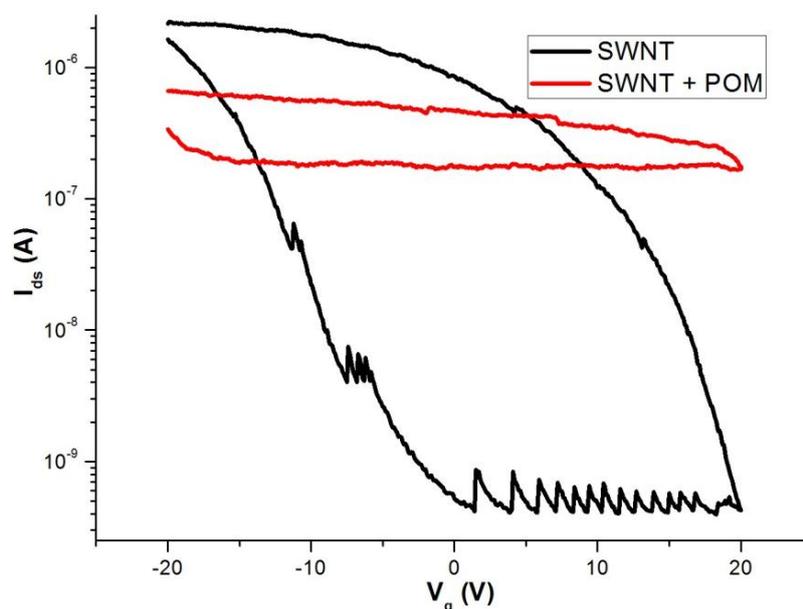


Figure 4.4.1 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir) et pour ce même CNFET sur lequel les POM Co₇-Ale-Napht ont été greffés (rouge).

Les résultats obtenus montrent que lors de l'ajout des POM sur les dispositifs le courant dans l'état *On* ainsi que celui dans l'état *Off* et la pente sous palier *S* varient fortement. Ceci indique qu'une multitude de phénomènes se produisent à la fois lors de ce dépôt. Il est possible que les POM aient un effet sur les SWNT, mais au vu des modifications observées, cet effet s'accompagne sûrement d'effets supplémentaires aux électrodes ainsi qu'à l'interface électrode-canal de conduction tels que des réductions ou oxydations des nombreux centres métalliques présents dans l'édifice polyatomique en raison des forts potentiels appliqués. Il faut également considérer des possibles interactions au niveau de la surface et de son interface avec les SWNT (piégeage des charges) qui peuvent conduire à de fortes variations des caractéristiques.

Il n'est pas possible de décorrélérer ces effets sans procéder à des modifications au niveau du système étudié. Deux possibilités s'offrent alors à l'expérimentateur : déposer de façon sélective une couche isolante sur les électrodes et les contacts ou procéder de la même manière que précédemment en rinçant les transistors de manière à ne conserver sur le dispositif que les molécules en interaction non-covalente avec les nanotubes de carbone. La première n'étant malheureusement pas réalisable avec les moyens dont nous disposons, nos travaux se sont focalisés sur la seconde. Les transistors ont donc été rincés abondamment à l'acétonitrile et les dispositifs modifiés obtenus de la même manière que pour les complexes de bisalophen. Malheureusement, l'interaction existant entre les nanotubes et les POM étant trop faible, l'étape de rinçage élimine l'intégralité des Co₇-Ale-Napht et la caractéristique obtenue est identique à celle du CNFET initial.

L'assemblage des POM synthétisés n'a donc pas pu être réalisé, probablement en raison des observations mentionnées au début de cette partie : ces complexes polyatomiques interagissent avec les nanotubes de carbone mais ne les individualisent pas. Afin d'observer un effet ayant lieu seulement au niveau du canal, il sera nécessaire ou bien de protéger les électrodes, ou bien de réaliser la synthèse de POM modifiés par des groupements susceptibles d'individualiser les nanotubes de carbone tels que des longues chaînes alkyl (travaux en cours). Dans ce cas, des phénomènes intéressants pourront sûrement être observés, que ce soit de type électronique ou encore pour des applications à la catalyse en raison des nombreux degrés d'oxydation disponibles pour ce type de molécules. Enfin, dans le cas où les POM individualiseraient effectivement les SWNT, cette interaction pourrait être utilisée dans le but de séparer dans l'espace les molécules aimants les unes des autres afin d'observer de façon plus marquée leurs propriétés magnétiques individuelles, ou afin de créer des vannes de spin.

4.5 MESURES DE TRANSPORT POUR L'ASSEMBLAGE SWNT-COMPLEXE DE RUTHENIUM-PYRENE^[SOU MIS]

Il reste un autre domaine sur lequel ont porté nos travaux basés sur l'interaction entre des complexes inorganiques et des SWNT, et dans lequel des résultats encourageant de couplage photoélectrique ont été obtenus : celui de la photocatalyse. Les résultats obtenus lors de l'assemblage du complexe de ruthénium muni d'un fragment pyrène mentionné dans les chapitres précédents vont être présentés ainsi que les applications potentielles pouvant découler des phénomènes observés.

4.5.1 Effet du complexe sur le transport au sein du CNFET

Le nombre de publications croissant concernant la fonctionnalisation de SWNT par les dérivés du pyrène associé aux manipulations réalisées en 3.2.3 nous amène à penser que les complexes de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$ (noté RuPyr dans la suite) vont eux aussi pouvoir s'adsorber efficacement sur les parois des SWNT au sein de dispositifs de type CNFET. Les molécules en question ont donc directement été mises en présence de transistors à base de nanotubes. Une solution de complexe de ruthénium dans du dichloroéthane a été réalisée selon les mêmes conditions expérimentales que pour les complexes de bisalophen. Une goutte de 5 μL de la solution a ensuite été déposée sur les plaques contenant les CNFET puis celle-ci a été abondamment rincée au DCE. Les caractéristiques obtenues pour ces systèmes sont présentées sur la figure 4.5.1.

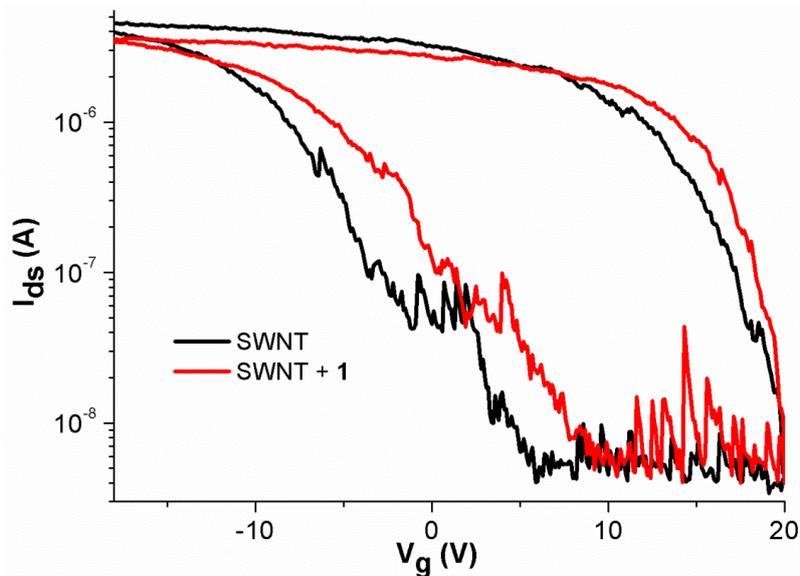


Figure 4.5.1 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir) et pour ce même CNFET sur lequel les complexes de RuPyr ont été greffés (rouge).

En se référant aux analyses de ce type réalisées précédemment, il est possible d'affirmer que les complexes de RuPyr s'assemblent sur les nanotubes de carbone. Il apparaît sur ces caractéristiques comparées que le courant dans l'état *On* diminue, ce qui correspond à la création de défauts à la surface des SWNT provoquant la diffusion des porteurs de charge. Ces défauts sont bien évidemment dus aux complexes mentionnés qui s'adsorbent sur les parois des tubes grâce au groupe fonctionnel pyrène. Afin de vérifier si ce phénomène ne se produit que sur le canal et non à l'électrode ou à l'interface électrode-SWNT, il est nécessaire de comparer la valeur des pentes sous palier *S* avant et après dépôt du complexe sur les plaques. Celle-ci vaut 10.1 V / décade pour les deux caractéristiques, ce qui permet d'affirmer que l'assemblage obtenu grâce à la méthode des cycles (présentée pour BIS) favorise l'interaction entre les complexes et le canal de conduction du système. Enfin, un transfert de charge entre les deux entités en présence apparaît. Le décalage vers les potentiels positifs qui est visible pour la courbe $I_{ds} = f(V_g)$ associée au CNFET modifié est caractéristique d'un transfert de densité électronique se produisant du nanotube de carbone vers le complexe de RuPyr. Ce dernier a donc un effet opposé à celui présenté pour les complexes de bisalophen sur les SWNT : on a ici un dopage de type p, qui va contribuer à augmenter le nombre de porteurs de charge majoritaires dans le système étudié. Ceci contribue à prouver qu'il existe bien une interaction entre les complexes mentionnés et les nanotubes de carbone, celle-ci donnant lieu à des échanges électroniques bien précis.

Il est remarquable que pour les caractéristiques observées, aucun effet ambipolaire n'apparaît. Ceci renforce l'interprétation avancée précédemment quant à la position énergétique relative de la HOMO de la molécule étudiée et des bandes des nanotubes de carbone (Fig. 4.2.8). Ici, le transfert de densité électronique se produit vers les complexes de Rupy, ce qui permet de supposer que la Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) de ceux-ci se situe sous le niveau le plus énergétique de la bande de valence des nanotubes semi-conducteurs étudiés et reçoit donc des électrons de la part de ces derniers.

La preuve d'une communication directe entre les SWNT et les complexes de RuPyr a donc été mise en évidence et constitue un premier pas important dans l'étude d'éventuels couplages opto-électroniques entre les deux espèces. La recherche de ces derniers va maintenant être présentée suite à l'utilisation d'excitations radiatives.

4.5.2 Effet de la lumière sur le CNFET modifié

Des CNFET modifiés par des complexes de Rupy ont été obtenus et ceux-ci apparaissent comme étant stables dans le temps. Comme cela a été présenté au chapitre 2, les molécules de Rupy possèdent des propriétés d'absorption et d'émission particulières, avec notamment l'existence d'un état excité à durée de vie importante (4 μ s) correspondant à une séparation de charge intervenant au niveau du métal de transition et de ses ligands environnants. Sous l'effet d'une excitation lumineuse à environ 455 nm ($I = 10 \text{ W.m}^{-2}$), le Ru^{II} s'oxyde en Ru^{III} au sein du Rupy et les bipyridines à proximité se réduisent et reçoivent chacune 1/3 d'électron (statistiquement). Des mesures montrant l'existence d'un transfert d'énergie entre le fragment pyrène et le ruthénium ont également été présentées, mettant en avant l'existence d'une communication entre ces deux parties du complexe. Au vu de toutes ces considérations et des caractéristiques obtenues pour les CNFET modifiés par le RuPyr, il est logique de penser que puisqu'il existe une communication à la fois entre le SWNT et le fragment pyrène en l'absence de lumière, ainsi qu'entre ce dernier et le fragment Ru(Bpy)₃²⁺ en présence d'une excitation radiative à 455 nm, le dispositif CNFET pourrait être à même de communiquer avec l'état excité associé au métal de transition assemblé sur les SWNT. Des mesures de caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ ont donc été réalisées pour les CNFET modifiés par les complexes de RuPyr (5 cycles d'assemblage/lavage) en présence et en l'absence d'une excitation lumineuse à 455 nm (diode laser montée dans la cavité où sont réalisées les mesures, $I = 10 \text{ W.m}^{-2}$). Celles-ci sont présentées sur la figure 4.5.2.

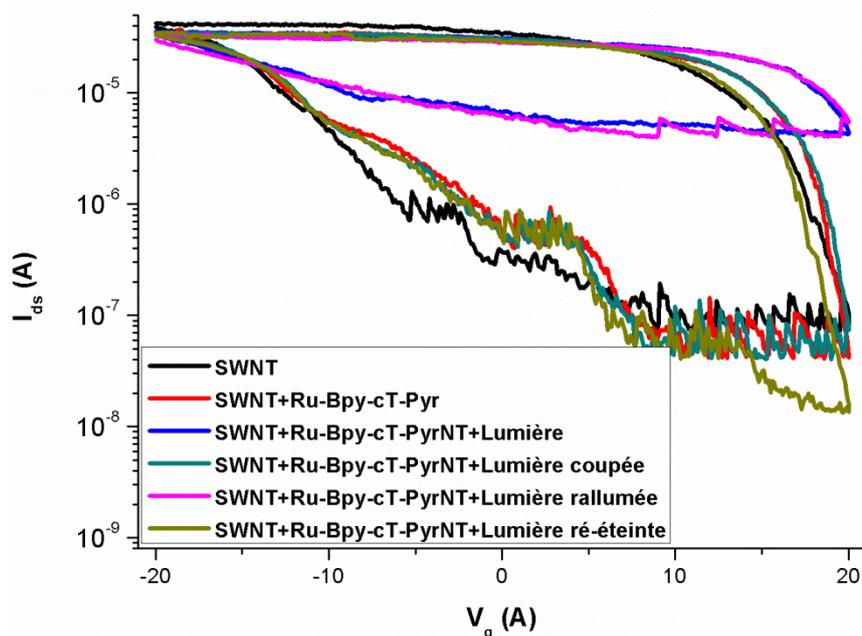


Figure 4.5.2 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), pour ce même CNFET sur lequel les complexes de RuPyr ont été greffés en l'absence (rouge) ou présence (bleu) d'une excitation lumineuse à 455 nm (diode laser). Les autres caractéristiques correspondent au même dispositif lors de la coupure (cyan et kaki) ou lors du rallumage (rose) de la diode.

Un effet spectaculaire apparaît lors de l'excitation du système par la diode laser à 455 nm. Le flux de porteurs circulant au sein des nanotubes de carbone pour des potentiels de grille positifs (état *Off*) augmente de façon très importante : il passe de 55.2 nA à 4.84 μ A lors de l'utilisation de la lumière. Il y a donc une augmentation de la quantité de trous circulants au sein des SWNT, se traduisant par une augmentation d'un facteur 100 du courant circulant dans le canal semi-conducteur, induite par l'excitation lumineuse affectant le complexe de ruthénium. On assiste ici à un véritable couplage opto-électronique entre un dispositif de type CNFET et un complexe inorganique. De plus, lors des étapes successives consistant à allumer et éteindre la diode laser, il apparaît que le phénomène de variation du courant I_{ds} est parfaitement réversible : l'état initial est réobtenu une fois que l'excitation est stoppée, et le courant réaugmente d'un facteur 100 lorsque la lumière est à nouveau utilisée.

Avant de procéder à une quelconque interprétation de ce phénomène, il est nécessaire de s'assurer que celui-ci est bien dû au complexe de ruthénium en vérifiant que la longueur d'onde utilisée est bien la seule qui est efficace, ainsi qu'en testant la réponse que possèdent les dispositifs de type CNFET une fois excités à la longueur d'onde de 455 nm avant l'assemblage des complexes. Une optimisation de l'effet observé est également souhaitable.

Les deux mesures correspondant aux premières vérifications mentionnées sont réalisées sur un autre transistor sans Rupyrr soumis à des radiations à 455 et 590 nm (Fig. 4.5.3.a), ainsi que sur un CNFET modifié par le complexe mais avec une diode laser à 590 nm (Fig. 4.5.3.b).

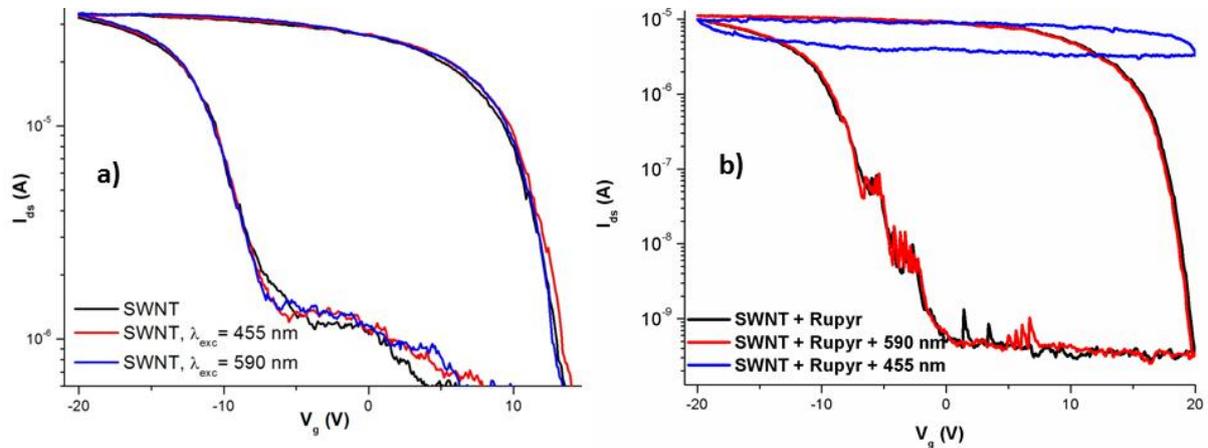


Figure 4.5.3 : a) Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), pour ce même CNFET soumis à une excitation à 455 nm (rouge) et à 590 nm (bleu), b) Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs sur lequel les complexes de RuPyr ont été assemblés en l'absence (noir) ou présence d'une excitation lumineuse à 455 nm (bleu) ou à 590 nm (rouge).

Les caractéristiques obtenues pour les CNFET excités à deux longueurs d'ondes différentes montrent que les deux excitations n'ont absolument aucune influence sur la propagation du courant à travers les canaux semi-conducteurs du dispositif. Il n'existe pas d'effet pour les simples CNFET des dispositifs étudiés. De même, en observant les caractéristiques associées au CNFET sur lequel les complexes de RuPyr ont été assemblés, il apparaît que l'excitation de l'ensemble par une radiation à 590 nm n'a aucun effet sur le transport au sein du transistor. L'effet d'augmentation du courant d'un facteur 100 peut donc être raisonnablement attribué à l'excitation à 455 nm du complexe de RuPyr assemblé sur les nanotubes de carbone.

Concernant l'optimisation de l'effet observé, celle-ci a été réalisée selon le même procédé que celui utilisé pour les complexes de bisalophen (cycles d'assemblage-lavage, jusqu'à ce que les caractéristiques ne varient plus). Ainsi, la couverture de la surface des nanotubes par les complexes de RuPyr est maximale et l'effet de transfert de charge (symbolisé ici par un décalage vers les potentiels de grille positifs) augmente. L'ensemble est

alors soumis à l'excitation lumineuse à 455 nm et, afin de vérifier la réversibilité de celle-ci ainsi que sa persistance temporelle, la variation du flux de porteurs de charge au sein des nanotubes de carbone à un potentiel de grille de 20 V (état *Off*) en fonction du temps a été enregistrée (Fig. 4.5.4). Durant cette période au cours de laquelle le système a été étudié, la diode laser utilisée a été réglée de manière à alterner entre un état « *allumée* » et un état « *éteinte* » ($I = 10 \text{ W.m}^{-2}$, 0.04 Hz).

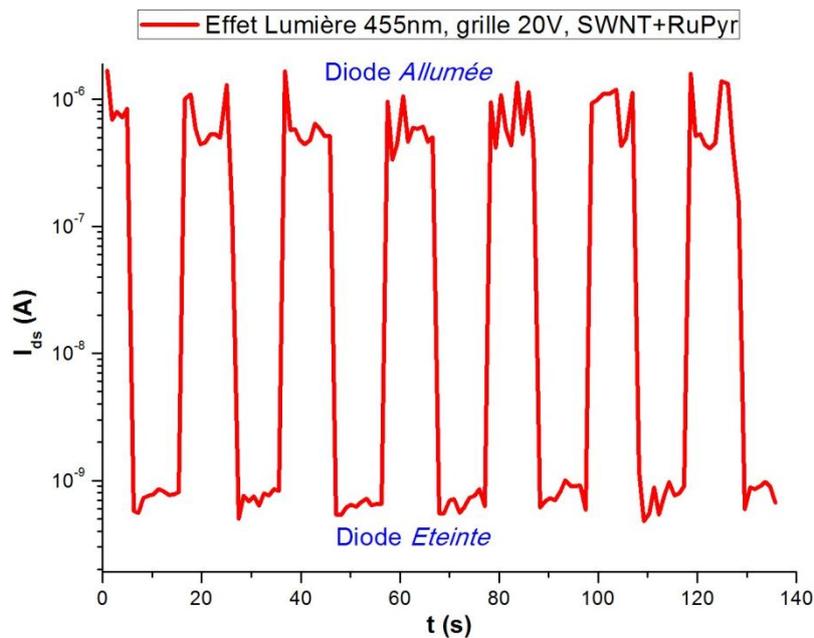


Figure 4.5.4 : Caractéristique $I_{ds} = f(t)$ pour un CNFET modifié par le complexe RuPyr et soumis à une excitation lumineuse à 455 nm avec une fréquence déterminée (0.04 Hz).

Une fois l'optimisation réalisée, la mesure en fréquence obtenue permet de constater plusieurs choses. Tout d'abord, elle confirme à nouveau le caractère totalement réversible de l'excitation lumineuse, comme le prouve le signal en créneaux présenté sur la figure 4.5.4. Ensuite, elle permet d'affirmer que cet effet réversible est également durable, puisqu'après 140 secondes les valeurs des intensités associées aux états « *diode allumée* » / « *diode éteinte* » sont strictement identiques aux valeurs initiales. Enfin, le rapport des intensités mesurées pour les deux états du système n'est plus de 100 mais cette fois de 1000. L'optimisation a ainsi permis d'augmenter l'intensité de l'effet initialement observé, et ce facteur 10^3 constitue un excellent rapport au vu des effets optoélectroniques présentés jusque lors dans la littérature (rapport maximum de 5)^[12-16]. Des applications couplant mémoire électronique et mémoire optique sont alors envisageables à partir des systèmes générés. Cependant, avant toute extrapolation et toute recherche de perspectives, il est nécessaire de comprendre quelle est

l'origine de cet effet, et s'il s'agit bien, comme supposé, d'un couplage électronique entre le nanotube de carbone et le fragment ruthénium vectorisé par le fragment pyrène.

4.5.3 Origine de la variation de courant

Il a été mentionné au début de la partie précédente que l'effet optoélectronique souhaité et maintenant observé pouvait avoir comme origine le transport d'électrons ou l'interaction électronique entre les trois entités suivantes : le SWNT jouant le rôle de canal de conduction au sein du dispositif, le pyrène jouant le rôle de liant, et le complexe de ruthénium de type $[\text{Ru}(\text{Bpy})_3]^{2+}$. Afin de vérifier si les trois espèces sont effectivement impliquées dans les phénomènes observés, il convient d'étudier l'influence du seul fragment pyrène sur le transport au sein des CNFET avec ou sans excitation à 455 nm.

Ce fragment pyrène est un des intermédiaires obtenus lors de la synthèse du complexe Rupyrr et son schéma est le suivant :

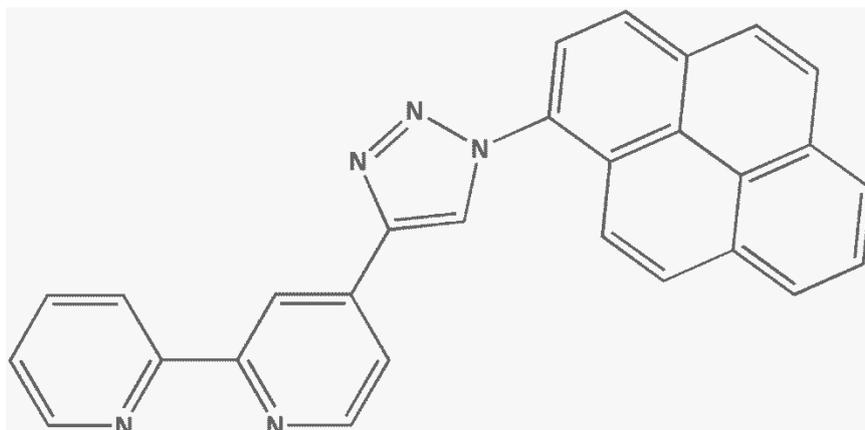


Fig 4.5.5 : Schéma du fragment pyrène susceptible de s'assembler sur les nanotubes de carbone.

Cette molécule est assemblée sur les CNFET selon la même méthode que celle décrite pour le complexe Rupyrr. Les caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ obtenues en l'absence ou présence de radiation à 455 nm sont présentées sur la figure 4.5.6.

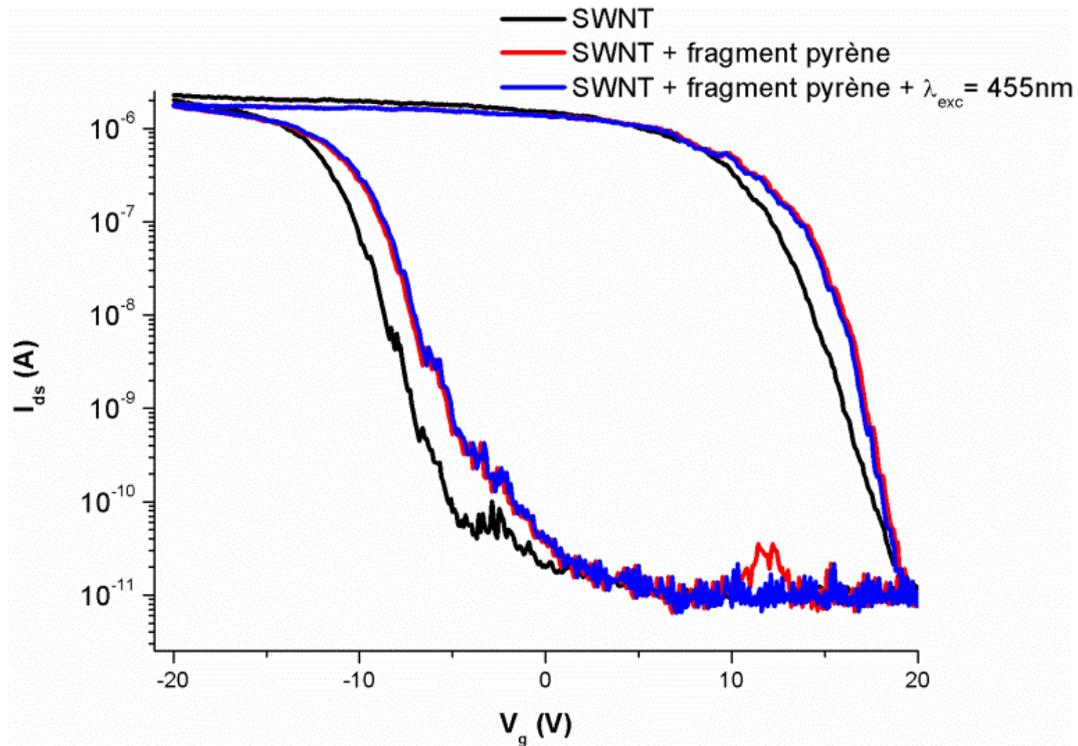


Figure 4.5.6 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs (noir), sur ce même CNFET sur lequel les fragments pyrène ont été assemblés en l'absence (rouge) ou présence d'une excitation lumineuse à 455 nm (bleu).

Deux informations principales ressortent de ces mesures. Premièrement, il apparaît que le décalage de la caractéristique vers les potentiels positifs observé dans le cas du Rupyra pour seule origine l'assemblage du fragment pyrène sur les SWNT du dispositif. Le fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ n'a donc aucun rôle dans le transfert de charge préalable à l'excitation lumineuse qui a été observée. Il y a donc, lors de l'assemblage du Rupyra sur les CNFET un transfert de densité électronique des nanotubes vers le pyrène qui a tendance à enrichir ce dernier en électrons. Chimiquement, on peut considérer que lors de l'assemblage, le pyrène est rendu plus réducteur par interaction avec le dispositif. Deuxièmement, lors de l'excitation lumineuse, la caractéristique associée au transistor modifié ne subit aucune modification. Ceci permet d'affirmer que l'effet spectaculaire d'augmentation du courant I_{off} observé précédemment est uniquement dû à la présence du fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Ainsi, l'étude de ces caractéristiques montre bien que l'effet global observé lors de l'assemblage met en jeu des interactions électroniques entre les trois fragments distincts mentionnés en début de paragraphe. Il reste maintenant à déterminer l'origine de cette variation réversible de courant.

Notre hypothèse est la suivante : l'augmentation de la quantité de porteurs de charges majoritaires (trous) induite par l'excitation radiative est due à l'existence d'une grille optique négative. La molécule, une fois excitée, se comporte comme une densité électronique négative qui, étant donné sa proximité avec le nanotube, va provoquer une augmentation du courant de charges positives au sein du dispositif par compensation. Le complexe joue donc le rôle d'une seconde grille, d'origine moléculaire. La particularité de ce système réside dans le fait que cette nouvelle grille est commandée par un phénomène physique externe : l'excitation radiative du système à l'aide d'une longueur d'onde située dans le domaine du visible. Le nom de « grille optique » pour ce type de système a été proposé par l'équipe de Derycke au CEA^[14] lorsqu'ils ont observé un phénomène analogue en étudiant des CNFET dopés par un polymère photosensible.

La différence de notre système par rapport au leur repose sur l'existence d'une communication électronique obtenue grâce à une interaction non-covalente entre les nanotubes et les complexes de Rupyrr. Cette communication nous permet de proposer une interprétation chimique en deux temps au phénomène, différente des conclusions qui sont avancées habituellement et qui consistent à considérer seulement que les charges ne sont pas piégées de la même manière à l'interface SWNT-surface.

Dans premier temps, d'après les études précédentes réalisées sur nos systèmes, il apparaît que lors de l'assemblage des complexes sur les nanotubes, un transfert de densité électronique se produit des SWNT vers le fragment pyrène des molécules. Ainsi, celui-ci est rendu plus réducteur qu'auparavant (diminution du potentiel thermodynamique standard $E_{\text{pyrène}^+/\text{pyrène}}^0$). Un nouveau système avec des propriétés de transport caractéristiques est alors créé : le système (pyrène+nanotube) (Fig. 4.5.6). Dans un second temps, et comme cela a été mentionné en 2.2.3, lorsque le fragment $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ est excité à 455 nm, une séparation de charge se produit au niveau du complexe conduisant à la formation du complexe excité $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3^{\cdot-}$. Un phénomène d'oxydoréduction peut alors avoir lieu entre le fragment Ru excité et le pyrène, conduisant à un transfert de trou du premier vers le second (Fig. 4.5.6). Le système (pyrène + nanotube) reçoit alors un trou. Cela n'a cependant aucune influence sur les propriétés de transport du dispositif puisque cette charge est noyée dans le flux de trous circulant au sein du canal (la variation relative de courant est négligeable). Il est d'ailleurs impossible de déterminer si ce trou est localisé sur le pyrène ou s'il est directement injecté au sein du nanotube de carbone. En revanche, suite à ce transfert de trou, il reste à l'extérieur du système (pyrène + nanotube) une densité électronique négative : le complexe de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{\cdot-}$.

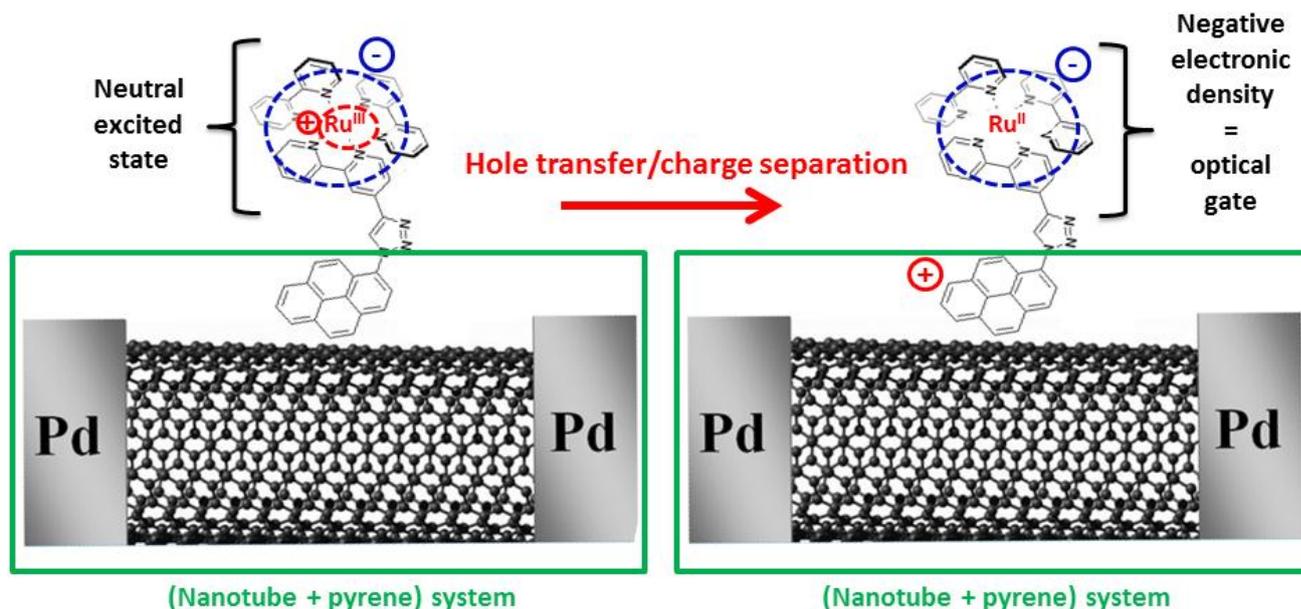


Figure 4.5.6 : Schémas représentant la valeur relative des potentiels standards associés aux deux couples oxydant/réducteur et la polarisation du système au cours de la réaction d'oxydoréduction associée.

Le système va alors réagir à cette modification en cherchant à minimiser l'effet de cette densité électronique négative : il va augmenter la quantité de trous circulant en son sein, ce qui va conduire à l'augmentation observée de I_{off} . Ce phénomène va avoir lieu malgré la valeur positive ($V_g = +20V$) de la première grille en silicium. En effet, elle est située quasiment 300 fois plus loin du canal que ne l'est cette nouvelle grille moléculaire (100 nm contre 0.3 nm), ce qui se traduit par un effet bien plus important de cette dernière sur le passage du courant au sein du nanotube.

Au final, le bilan de ce mécanisme consiste en un transfert de trou assisté par la lumière et conduit à une augmentation de la séparation spatiale des charges générées dans l'état excité. Ce processus pourrait donc s'avérer extrêmement intéressant en vue de potentielles applications en photocatalyse où l'on chercherait à utiliser cette séparation spatiale afin de récupérer ces charges et de les utiliser pour réaliser des réactions d'oxydoréduction en solution.

L'ensemble des données et des mesures réalisées nous a conduit à mettre en avant cette interprétation plutôt que d'autres plus habituelles exploitant trop peu la chimie associée aux processus physiques, bien que ces dernières puissent également être plausibles. Afin de confirmer notre interprétation, il serait nécessaire de vérifier plusieurs aspects du phénomène de transfert observé. Il faudrait s'assurer que le processus est bien réversible et que la recombinaison de charge se fait bien directement entre les deux fragments mentionnés. Il

faudrait également s'assurer des valeurs exactes des potentiels thermodynamiques des différents couples en présence ainsi que des nombreux paramètres cinétiques à prendre en compte dans le cas de ces systèmes en phase solide. Tout ceci sera réalisé dans un futur très proche par notre équipe de recherche. Ainsi, deux projets sont en cours : réussir à déterminer les potentiels standards des couples mentionnés en solution puis sur électrodes de graphène pour pouvoir appuyer notre théorie, et réaliser une étude du temps de relaxation du système excité par excitation impulsionnelle afin de déterminer si le processus de recombinaison est bien plus lent que celui de séparation de charge (car l'éloignement spatial des charges est plus important dans le premier cas).

La seule manipulation qui a pu être réalisée pour le moment dans le but de vérifier que la recombinaison des charges ne s'effectuait pas à cause de l'oxygène de l'air ambiant est une mesure du transport au sein d'un transistor modifié par le RuPyr sous N_2 et en l'absence ou présence d'excitation radiative à 455 nm a été réalisée (Fig. 4.5.7). Celle-ci montre que le dioxygène ambiant n'a aucun effet sur la séparation/recombinaison de charges au sein des dispositifs considérés.

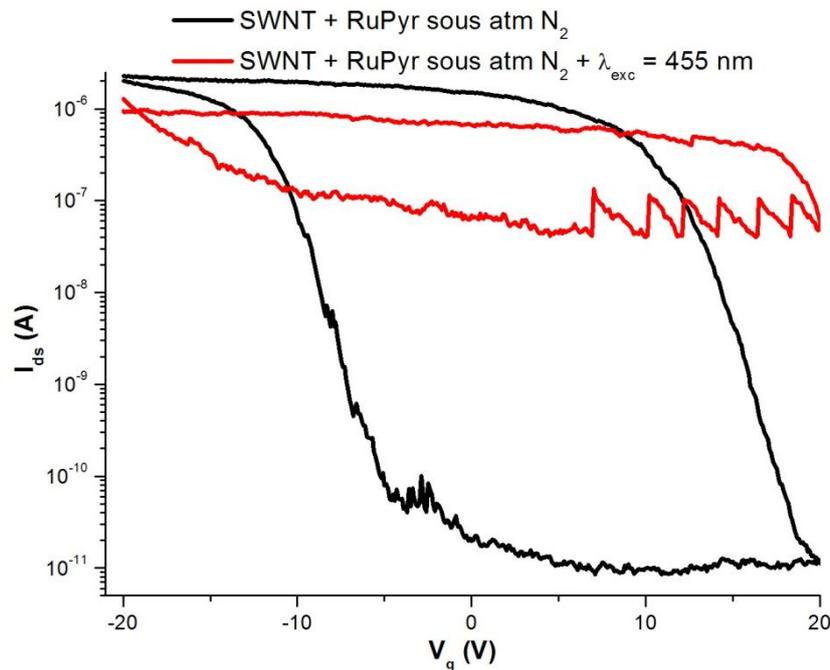


Figure 4.5.7 : Caractéristiques $I_{ds} = f(V_g)$ pour un CNFET dont le canal est constitué de nanotubes semi-conducteurs sur lequel ont été assemblés des complexes de RuPyr (noir), et pour ce même CNFET soumis à une excitation lumineuse à 455 nm (diode laser) sous atmosphère de N_2 .

La grille optique obtenue constitue une preuve de l'existence d'un phénomène de couplage photo-électronique entre les complexes synthétisés et les nanotubes de carbone imbriqués dans des dispositifs de type CNFET. Ceci est extrêmement prometteur puisque les applications pouvant découler du phénomène sont nombreuses et d'intérêt majeur. Ainsi, dans le domaine de l'électronique, on peut imaginer optimiser le couplage observé et créer des dispositifs nanohybrides susceptibles de combiner mémoires électriques et optiques ou de jouer le rôle d'interrupteurs optiques.

Mais c'est dans le domaine de la photocatalyse et de la photovoltaïque que les applications semblent les plus importantes. En effet, hormis l'avantage de travailler avec des nanotubes de carbone (accélération des processus de transfert d'électrons lorsqu'ils sont intégrés à des électrodes), le but en photocatalyse est d'augmenter la séparation de charges initialement permise par une radiation lumineuse en éloignant spatialement les charges générées dans l'état excité afin de pouvoir récupérer ces charges et de les utiliser pour réaliser des réactions d'oxydo-réduction. Ici, un premier pas a été fait dans cette optique puisque la distance entre des charges initialement proches dans un état excité (Ru et bipyridines) a été grandement augmentée grâce au transfert de trou mentionné précédemment. On peut donc imaginer un système sur lequel des particules susceptibles d'accepter des électrons seraient reliées à deux des bipyridines du complexe : l'électron délocalisé sur ces dernières (après l'excitation radiative) serait pompé par les particules et pourrait être utilisé ensuite pour réaliser des réactions de réduction. Le système $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ serait alors restitué et pourrait être à nouveau excité à volonté. Ces manipulations font partie des projets à long terme de notre équipe de recherche. Un avantage supplémentaire de nos systèmes pour des applications à la photocatalyse est la possibilité de travailler avec la lumière visible. Concernant les photocourants, il pourrait être possible en déposant deux complexes photoactifs jouant le rôle de grille optiques de signes opposés de créer des électrodes moléculaires pouvant conduire au passage d'un photocourant ou générer un court-circuit du système. Bien entendu, ce dernier système verrait son efficacité augmenter si les complexes étaient assemblés de façon covalente sur les nanotubes.

4.6 CONCLUSIONS

Ces nombreuses manipulations réalisées sur des dispositifs de type CNFET se sont avérées extrêmement intéressantes puisqu'elles ont quasiment à chaque fois permis la mise en évidence d'une communication électronique entre les complexes synthétisés et les nanotubes de carbone sur lesquels ils sont assemblés.

Ainsi, les complexes de bisalophen ont dévoilé des capacités à doper en électrons les nanotubes de carbone (dopage de type n) et à conférer au transistor un caractère ambipolaire, tandis que ceux de salophen ont mis en évidence la possibilité d'utiliser les transistors en tant que détecteurs de structures ou comme outils permettant le suivi d'un mécanisme de dissociation de liaison. Nous n'avons malheureusement pas eu la possibilité d'explorer le couplage magnéto-électronique puisque nous n'avons pas pu disposer d'un appareil permettant l'application d'un champ magnétique à basse température sur des dispositifs de type transistor. Dans un futur proche, les informations déjà obtenues au cours de cette thèse serviront comme point de départ de travaux au sein de notre équipe qui se concentreront sur la synthèse d'autres types de complexes permettant cette fois de mettre en évidence le couplage désiré afin d'ouvrir la voie à des applications en spintronique. Une collaboration avec l'équipe du Pr. Wernsdorfer à Grenoble est également en cours en vue d'étudier les effets des POM et $[\text{Ho}_2(\text{salophen})_3]$ aux propriétés de SMM synthétisés sur des CNEFT à basse température en présence de champo magnétique.

Concernant les complexes de ruthénium, la communication électronique observée a permis la mise en évidence d'un couplage photoélectronique avec l'obtention d'une grille optique négative et une augmentation assistée par la lumière du courant I_{off} d'un facteur 10^3 . Cette grille s'avère utile pour créer de nouveaux types de mémoires et d'interrupteurs optiques, mais trouve son application principale dans le domaine de la photocatalyse en raison de la séparation de charges plus importante observée. En captant ces charges à l'aide d'autres fragments moléculaires accepteurs ou donneurs d'électrons, il serait possible de réaliser des réactions d'oxydoréduction externes et d'employer le système complexe-SWNT comme un véritable photocatalyseur. On pourrait également imaginer de créer un CNFET comportant à la fois des grilles optiques positives et négatives, ce qui permettrait de créer des électrodes moléculaires et d'observer éventuellement un photocourant. Il s'avèrera cependant nécessaire avant toute application éventuelle de réaliser des manipulations complémentaires pour essayer de renforcer les hypothèses et interprétations avancées.

- [1] V. Huc, F. Armand, J. P. Bourgoïn, S. Palacin, *Langmuir* **2001**, *17*, 1928.
- [2] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J. P. Lu, J. Liu, *J Phys Chem B* **2000**, *104*, 6505.
- [3] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X. B. Zhang, G. Vantendeloo, J. Vanlanduyt, *Science* **1995**, *267*, 1334.
- [4] H. J. Jeong, L. Eude, M. Gowtham, B. Marquardt, S. H. Lim, S. Enouz, C. S. Cojocar, K. A. Park, Y. H. Lee, D. Pribat, *Nano* **2008**, *3*, 145.
- [5] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science* **1997**, *275*, 187.
- [6] Y. J. Jung, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Nano Lett* **2003**, *3*, 561.
- [7] P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* **2001**, *292*, 706.
- [8] R. Seidel, A. P. Graham, E. Unger, G. S. Duesberg, M. Lieb, W. Steinhögl, F. Kreupl, W. Hoenlein, *Nano Lett* **2004**, *4*, 831.
- [9] G. Magadur, Lauret J-S., Charron G., Bouanis F., Norman E., V. Huc, C-S. Cojocar, S. Gómez-Coca, E. Ruiz, and T. Mallah, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 7896-7901 .
- [10] J. P. Costes, A. Dupuis, J. P. Laurent, *Inorg Chim Acta* **1998**, *268*, 125.
- [11] J. P. Costes, J. P. Laussac, F. Nicodeme, *J Chem Soc Dalton* **2002**, 2731.
- [12] M. J. Blanco, M. C. Jimenez, J. C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J. P. Sauvage, *Chem Soc Rev* **1999**, *28*, 293.
- [13] P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat, *Sensor Actuat B-Chem* **2009**, *140*, 304.
- [14] J. Borghetti, V. Derycke, S. Lenfant, P. Chenevier, A. Filoramo, M. Goffman, D. Vuillaume, J. P. Bourgoïn, *Adv Mater* **2006**, *18*, 2535.
- [15] D. S. Hecht, R. J. A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K. S. Chichak, J. F. Stoddart, G. Gruner, *Nano Lett* **2006**, *6*, 2031.
- [16] H. M. So, K. Won, Y. H. Kim, B. K. Kim, B. H. Ryu, P. S. Na, H. Kim, J. O. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 11906.
- [17] G. Magadur, F. Bouanis, E. Norman, R. Guillot, J-S. Lauret, V. Huc, C-S. Cojocar, T. Mallah, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 9071-9073

Conclusions et perspectives

Ce travail a porté sur la conception et l'étude de dispositifs nanohybrides à base de CNFET et de complexes inorganiques pour des applications en spintronique et en photocatalyse. Il s'est déroulé selon trois étapes successives et interdépendantes.

Tout d'abord, la synthèse de complexes inorganiques susceptibles de s'assembler sur les nanotubes de carbone a été réalisée. Les stratégies de synthèse ont visé à conférer deux propriétés aux complexes : une propriété chimique permettant à ceux-ci de s'assembler de façon non-covalente sur les nanotubes de carbone (π -stacking, interaction hydrophobe) et une propriété physique, déterminée par la présence d'un élément métallique ou d'un lanthanide, susceptible d'être couplée aux propriétés de transport des SWNT.

Une fois que l'ensemble des complexes inorganiques souhaités a été obtenu, ceux-ci ont été mis en présence de nanotubes de carbone en solution afin de déterminer s'ils étaient effectivement capables de s'adsorber sur les parois des SWNT. L'utilisation de plusieurs méthodes spectroscopiques indépendantes (RPE, absorption, photoluminescence, Raman) couplée à l'utilisation de méthodes d'assemblage variées (ultrasons, micelles, solvants) a permis de déterminer quels étaient les complexes à même de s'assembler sur les nanotubes de carbone parmi le panel de molécules synthétisées. Les complexes de bisalophen, celui de ruthénium et les POM se sont révélés prometteurs, avec, dans le cas du premier type de complexe, l'apparition d'une sélectivité du type de SWNT sur lequel les complexes peuvent s'assembler qu'il conviendra d'étudier plus en détails. L'avantage des interactions hydrophobe par rapport à celles de π -stacking a également été mis en évidence lors de l'utilisation comparée des complexes de bisalophen comportant de longues chaînes alkyles (BS) pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone. Cependant, concernant un assemblage sur des dispositifs de type back-gated, les ligands BS présentent moins d'intérêt puisque les chaînes ne peuvent s'enrouler autour des tubes synthétisées sur la surface.

Pour terminer, les complexes pour lesquels l'assemblage a été démontré en solution ont été déposés sur des dispositifs de type CNFET dont les canaux sont composés de SWNT semi-conducteurs afin d'observer les modifications des propriétés de transport de ces derniers. Les dispositifs à base de nanohybrides obtenus ont dans la quasi-totalité confirmé les tests d'assemblage réalisés en solution en exhibant des transferts de densité électronique entre les deux entités. Les mesures réalisées sur ces systèmes électriques ont même permis d'aller plus loin dans la compréhension de l'interaction existant entre les complexes inorganiques et les SWNT.

Ainsi, dans le cas des complexes de bisalophen, il a été montré que même si le métal ne participait pas directement à l'interaction en question, le ligand utilisé permettait à un

CNFET initialement conducteur de type p de devenir ambipolaire suite à un dopage n. L'effet d'ambipolarité modulable obtenu peut s'avérer extrêmement intéressant pour toute élaboration de circuits logiques dans lesquels l'existence conjointe des deux types de porteurs de charge est recherchée.

Dans le cas du complexe de $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$, il a cette fois été montré que les dispositifs de type CNFET utilisés permettaient, à travers l'application d'un champ électrique, de rompre des liaisons au sein d'un édifice moléculaire et d'identifier structurellement l'espèce directement en contact électronique avec les parois des canaux du transistor. Un des produits de la transformation (existant également en solution), le $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^+$ a lui permis de mettre en évidence un autre phénomène : l'importance de la charge de l'espèce en contact dans la génération d'une interaction entre un complexe inorganique et un nanotube de carbone dopé p. Tout ceci s'avère être extrêmement intéressant puisque son analogue d'Ho s'avère être une molécule aimant. Ainsi, ce travail représente un premier pas vers de futures études de type spintronique.

De même, si nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'un couplage magnétoélectronique entre un des complexes inorganiques synthétisés et les nanotubes de carbone suite aux mesures réalisées à partir du POM aux propriétés de SMM (faute d'appareillage adapté), toutes les études réalisées serviront également de point de départ vers de futures applications couplant courant et spin.

Enfin, l'existence d'un couplage optoélectronique entre complexes et nanotubes a quant à elle été démontrée. Le complexe de $[\text{Ru}(\text{Bpy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$, une fois assemblé sur un CNFET, confère à ce dispositif, lorsqu'il est excité par une radiation lumineuse à 455 nm, la propriété de répondre à l'application d'un potentiel de grille négatif en augmentant le flux de charges circulant en son sein (facteur 10^3). En effet, le complexe joue le rôle d'une grille optique communiquant électroniquement avec les nanotubes de carbone à l'aide du fragment pyrène. La versatilité des applications potentielles laisse rêveur. Au-delà des mémoires optoélectroniques ou des interrupteurs optiques réalisables à partir de ces dispositifs basés sur des nanohybrides, des applications importantes en photocatalyse sont envisageables à travers l'utilisation d'électrodes modifiées par des nanotubes de carbones et les complexes de Rupyrr dans lesquels la séparation de charges permise par l'excitation lumineuse dans le visible confèrerait au complexe le rôle de photocatalyseur. Enfin, dans l'hypothèse où l'on conjuguerait sur un même nanotube de carbone des complexes de ce type (grille optique négative, centre métallique oxydé par la radiation) avec d'autres complexes aux propriétés complémentaires (grille optique positive, centre métallique réduit par la radiation), il serait

possible de créer un circuit moléculaire dans lequel le courant, véhiculé par le nanotube de carbone, serait injecté par les électrodes moléculaires que constituerait ces complexes en présence d'excitation lumineuse.

Annexes

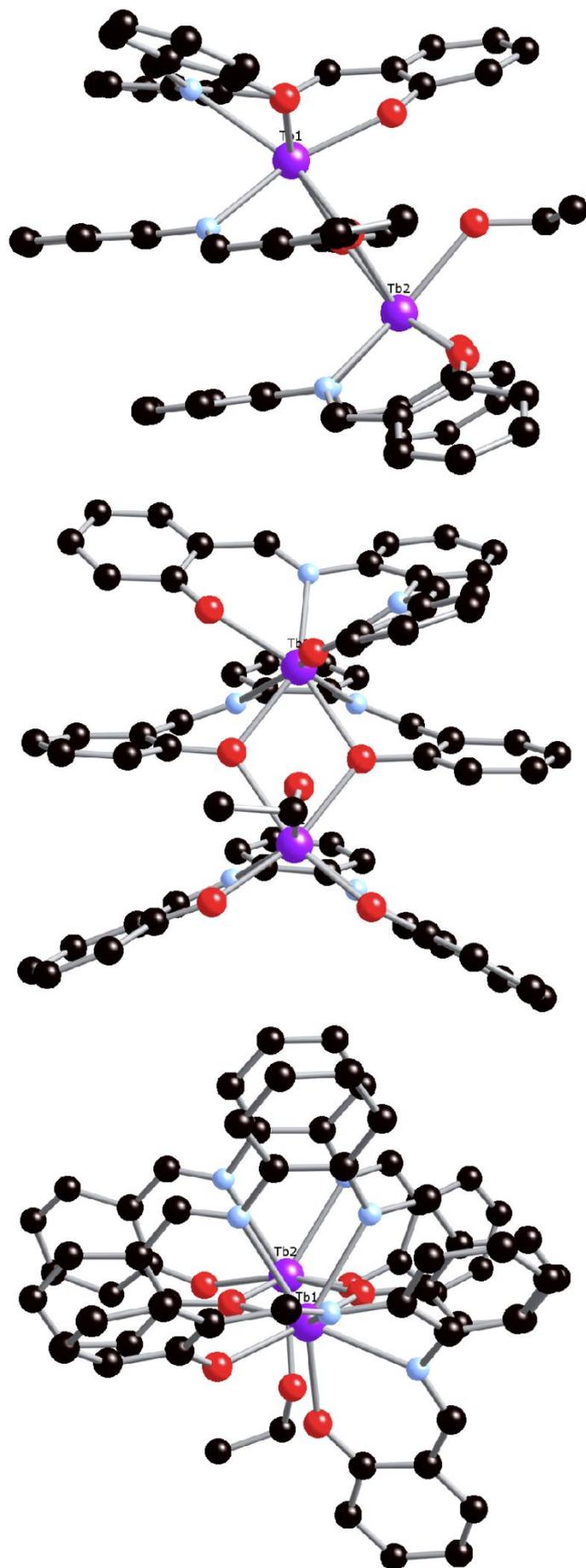
Annexe I: Cristallographie

X-ray diffraction data for Dy₂(salophen)₃, Gd₂(salophen)₃ and Tb₂(salophen)₃ were collected by using a Kappa X8 APPEX II Bruker diffractometer with graphite-monochromated MoK radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Crystals were mounted on a CryoLoop (Hampton Research) with Paratone-N (Hampton Research) as cryoprotectant and then flashfrozen in a nitrogen-gas stream at 100 K. The temperature of the crystal was maintained at the selected value (100K) by means of a 700 series Cryostream cooling device to within an accuracy of ± 1 K. The data were corrected for Lorentz polarization, and absorption effects. The structures were solved by direct methods using SHELXS-971 and refined against F² by full-matrix least-squares techniques using SHELXL-972 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were located on a difference Fourier map and introduced into the calculations as a riding model with isotropic thermal parameters. All calculations were performed by using the Crystal Structure crystallographic software package WINGX.3 The crystal data collection and refinement parameters are given in Table 1.

Compound	Dy (RX1162)	Gd (RX1118)	Tb (RX1066)
Formula	2(C ₆₀ H ₄₂ Dy ₂ N ₆ O ₇), C ₄ H ₈ O	2(C ₆₀ H ₄₄ Gd ₂ N ₆ O ₇), 3(C ₄ H ₈ O)	2(C ₆₂ H ₄₈ N ₆ O ₇ Tb ₂), H ₂ O
M _r	2640.10	2767.34	2631.87
Crystal size, mm ³	0.11 x 0.06 x 0.01	0.18 x 0.04 x 0.01	0.28 x 0.02 x 0.015
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
a, Å	13.7144(15)	13.566(4)	22.027(3)
b, Å	15.712(2)	24.381(8)	23.021(3)
c, Å	24.219(3)	18.130(4)	22.557(2)
α , °	91.886(4)	90	90
β , °	97.670(3)	109.215(6)	113.134(3)

γ , °	101.584(3)	90	90
Cell volume, \AA^3	5057.1(11)	5662(3)	10518(2)
Z	2	2	4
T, K	100(1)	100(1)	100(1)
F_{000}	2608	2760	5224
μ , mm^{-1}	2.856	2.387	2.731
θ range, °	0.85 – 26.39	1.59 -26.31	1.01- 20.90
Reflection collected	57942	70753	76593
Reflections unique	18826	11276	11067
R_{int}	0.1653	0.2852	0.1417
GOF	0.989	1.018	1.139
Refl. obs. ($I > 2\sigma(I)$)	9866	5814	7588
Parameters	1396	739	656
wR_2 (all data)	0.1599	0.1790	0.1910
R value ($I > 2\sigma(I)$)	0.0611	0.0791	0.0723
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	-1.436; 1.307	-2.638 ; 2.968	-2.048 ; 2.089

La structure type pour ces complexes est représentée sur la page suivante selon trois angles de vue.



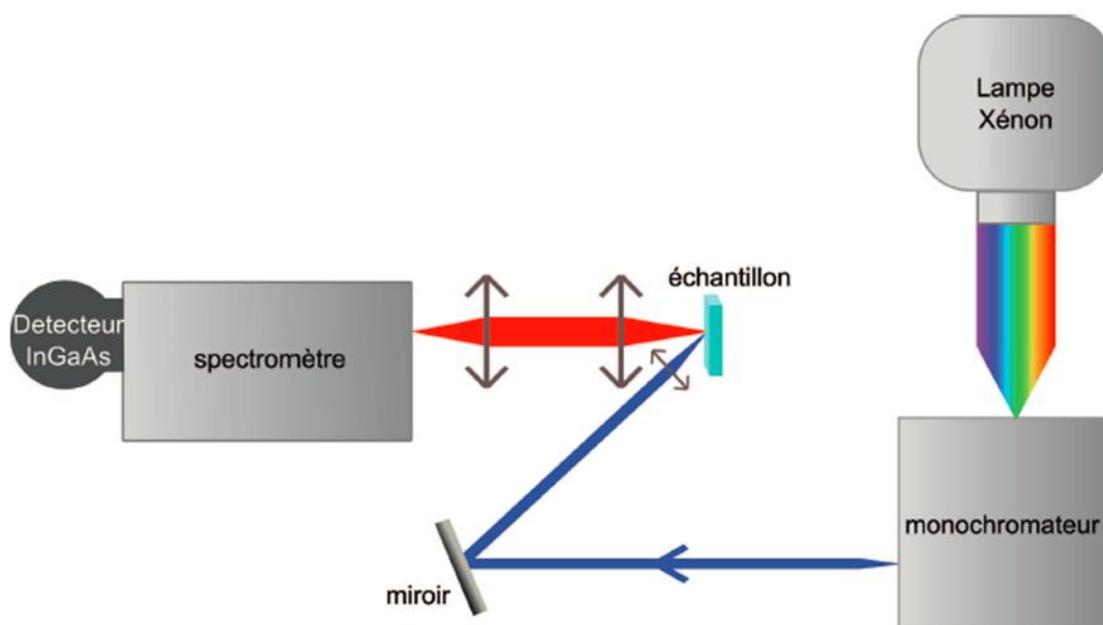
Sheldrick, G. M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures from diffraction data, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837-838.

Annexe II :Appareillage utilisé

- Photoluminescence:



Montage expérimental de photoluminescence infrarouge utilisé au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire à l' ENS Cachan. On obtient grâce à lui les cartes de photoluminescence présentées dans nos travaux. Les spectres d'émission sont obtenus à partir du même montage avec un laser émettant à 532 nm à la place de la lampe et du monochromateur.

Matériel :A laser diode emitting at 532 nm is used as excitation source for photoluminescence experiments. The signal is dispersed in a spectrograph (Spectrapro 2300i, Roper Scientific) and detected by an IR CCD (OMA V, PI Acton). A UV/Vis Xe lamp and a monochromator (Spectrapro 2150i, Roper Scientific) are used as tunable light source for the photoluminescence excitation experiments.

- Absorption:Optical absorption spectra are recorded with a spectrophotometer (Lambda 900 Perkin–Elmer)
- RPE :EPR spectra were recorded at 10 K on a Bruker EleXsys 500 spectrometer equipped with a continuous-flow cryostat (Oxford Instruments).
- Raman :The wavelength used for the Raman studies is 514.5 nm and the spectrometer is a T64000 Jobin-Yvon triple spectrometer, accessorized with an optical microscope. The diameter of the beam was equal to 2 μ m and the power set to 0.5 mW. The spectrum was calibrated using a silicium wafer prior to each acquisition. The photoluminescence excitation map was obtained by exciting the sample of SWNT

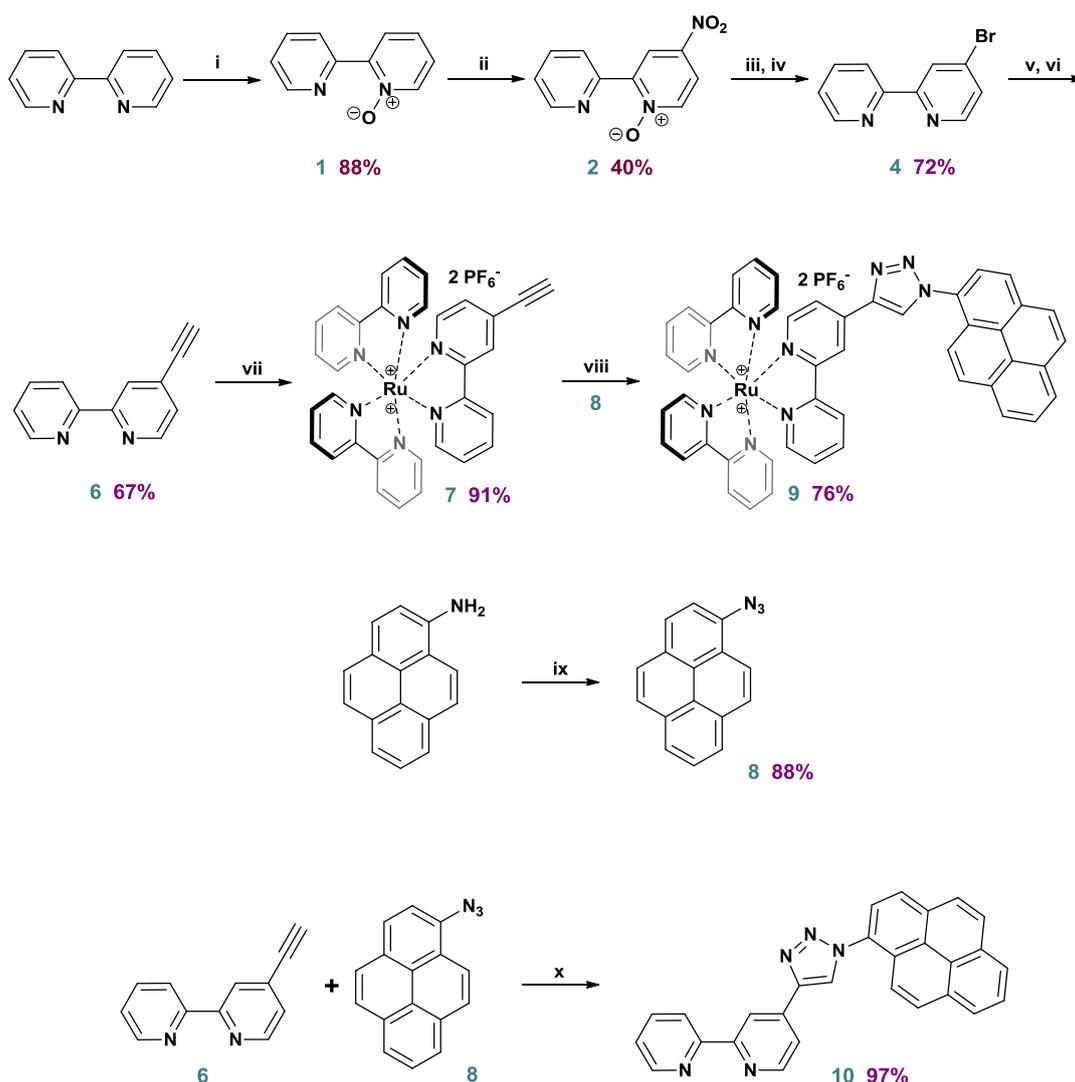
with a Xe lamp coupled to a monochromator (Spectrapro 2150i, Roper Scientific) allowing an excitation wavelength between 350 nm and 800 nm. Spectra were normalized by the radiation power and the acquisition time (since there is a linear dependence for our experimental conditions).

- Synthèse : all the starting materials were obtained from Aldrich. Deuterated solvents for NMR measurements were obtained from Cambridge Isotope Laboratories. HiPCo SWNT were obtained from UnidymTM, Inc, CA, US. ¹H NMR spectra were recorded at 360 MHz in CDCl₃. Elemental analysis were performed at Service de Microanalyses, ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette, France. Infrared spectra were recorded on a FT-IR spectrometer Perkin Elmer spectrum 100

Annexe III : Synthèse du $[\text{Ru}(\text{Bpy})_2(\text{Bpy-cT-Pyr})]^{2+}$

La synthèse de ce complexe a été réalisée par Aurélie Baron et est décrite de la manière suivante :

Ruthenium-Pyrene complex

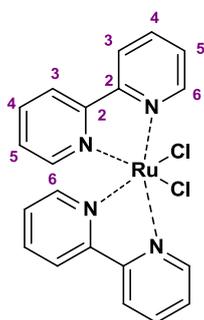


Scheme 1 : Reagents and Conditions:(i) TFA, H_2O_2 (88%);¹ (ii) HNO_3 , H_2SO_4 (40%);² (iii) CH_3COBr , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; (iv) PBr_3 , CHCl_3 (72%);³ (v) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCH}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , DIPA, THF (98%);^{4,5} (vi) K_2CO_3 , CH_3OH (68%);^{4,5} (vii) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, AgNO_3 , CH_3OH ; NH_4PF_6 aq. (91%);⁶ (viii) **8**, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sodium ascorbate, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 (76%);⁷ (ix) NaN_3 , NaNO_2 , $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (88%);⁸ (x) CuI , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 4:8:3 (97%).

SYNTHESIS

Thin layer chromatography was performed over Merck 60 F254 or Macherey-Nagel ALUGRAM® Xtra SIL G/UV₂₅₄ sheets with detection by UV. Fluka Silica gel 60 63-200 μm or SDS 60 ACC 5-35 μm were used for flash column chromatography. NMR spectra were taken on Bruker AV 400 spectrometer, using the residual protonated solvent as internal standard. Chemical shifts δ are given in *parts per million* (ppm) and coupling constants are reported in Hertz (Hz). Splitting patterns are designated as singlet (s), doublet (d), triplet (t), doublet of doublet (dd), doublet of doublet of doublet (ddd). Splitting patterns that could not be interpreted or easily visualized are designated as multiplet (m). Mass spectra were taken on a Thermo Scientific TSQ or on a Bruker micrOTOFq, with electrospray ionization in the positive (ESI⁺) mode of detection.

cis-Dichloro-bis-(bipyridine) ruthenium:¹⁰

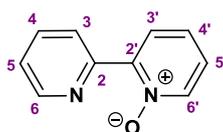


RuCl₃ (1.31 g, 5.0 mmol, 1.0 eq.), lithium chloride (1.48 g, 35.0 mmol, 7.0 eq.) and 2,2'-bipyridine (1.72 g, 11.0 mmol, 2.2 eq.) were dissolved in dry DMF (12.5 mL). The mixture was heated at reflux overnight under an argon atmosphere. At this time the reaction mixture was allowed to reach room temperature and acetone (100 mL) was added. The solution was placed at -20°C overnight and the resulting black precipitate filtered. The black solid was washed with cold acetone and Et₂O and dried under vacuum to yield 2.26 g (4.7 mmol, 93%) of the desired ruthenium complex as a black solid.

cis-Dichloro-bis-(bipyridine) ruthenium: C₂₀H₁₆Cl₂N₄Ru

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 9.97 (dd, 2H, ³J 5.7, ⁴J 1.0 Hz, 2 H-6a); 8.63 (dt, 2H, ³J 8.1, ⁴J 0.9 Hz, 2 H-3a); 8.48 (dt, 2H, ³J 8.1, ⁴J 1.0 Hz, 2 H-3b); 8.06 (ddd, 2H, ³J 8.1, ³J 7.5, ⁴J 1.5 Hz, 2 H-4a); 7.77 (ddd, 2H, ³J 7.5, ³J 5.7, ⁴J 1.4 Hz, 2 H-5a); 7.68 (ddd, 2H, ³J 8.1, ³J 7.5, ⁴J 1.4 Hz, 2 H-4b); 7.51 (dd, 2H, ³J 5.7, ⁴J 0.7 Hz, 2 H-6b); 7.10 (ddd, 2H, ³J 7.5, ³J 5.7, ⁴J 1.3 Hz, 2 H-5b). (in accordance with lit. values¹¹) ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ : 160.2 (2 C-2b); 158.2 (2 C-2a); 153.1 (2 C-6a); 151.9 (2 C-6b); 134.5 (2 C-4a); 133.3 (2 C-4b); 125.3 (2 C-5a); 125.2 (2 C-5b); 122.8 (2 C-3b); 122.5 (2 C-3a).

2,2'-Bipyridine-1-oxide¹ (1):



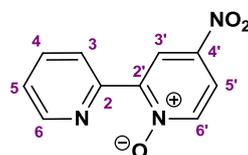
To a solution of 2,2'-bipyridine (7.8 g, 0.05 mol, 1.0 eq.) in trifluoroacetic acid (40.0 mL, 57.0 g, 0.50 mol, 10 eq.) was added 30% hydrogen peroxide (8.5 mL, 2.6 g, 0.075 mol, 1.5 eq.). After stirring at room temperature for 4 h, the reaction mixture was neutralized by addition of

aqueous 6N NaOH and extracted with CHCl₃ (4 x 50 mL). The combined organic layers were washed with aqueous saturated NaCl, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated to afford a colourless oil, which solidified under vacuum into a white solid (7.57 g, 0.044 mol, 88 %).

2,2'-Bipyridine-N'-oxide (1): C₁₀H₇N₃O₃

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) □: 8.83 (ddd, 1H, *J*_{3,4} 8.1, ⁴*J*_{3,5} 0.9, ⁵*J*_{3,6} 0.8 Hz, **H-3**); 8.67 (ddd, 1H, *J*_{6,5} 4.7, ⁴*J*_{6,4} 1.7, ⁵*J*_{6,3} 0.8 Hz, **H-6**); 8.26 (dd, 1H, *J*_{6',5'} 6.4, ⁴*J*_{6',4'} 1.1 Hz, **H-6'**); 8.11 (dd, 1H, *J*_{3',4'} 8.0, ⁴*J*_{3',5'} 2.2 Hz, **H-3'**); 7.77 (ddd, 1H, *J*_{4,3} 8.1, *J*_{4,5} 7.5, ⁴*J*_{4,6} 1.7 Hz, **H-4**); 7.31 (ddd, 1H, *J*_{4',3'} 8.0, *J*_{4',5'} 7.4, ⁴*J*_{4',6'} 1.1 Hz, **H-4'**); 7.29 (ddd, 1H, *J*_{5,4} 7.5, *J*_{5,6} 4.7, ⁴*J*_{5,3} 0.9 Hz, **H-5**), 7.21 (ddd, 1H, *J*_{4',5'} 7.4, *J*_{5',6'} 6.4, ⁴*J*_{5',3'} 2.2 Hz, **H-5'**). (in accordance with lit. values¹²)
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) □: 149.7 (**C-2**); 149.5 (**C-6**); 147.4 (**C-2'**); 140.7 (**C-6'**); 136.3 (**C-4**); 127.9 (**C-3'**); 127.7 (**C-4'**); 125.5 (**C-3**); 125.3 (**C-5'**); 124.3 (**C-5**).MS (ESI⁺): *m/z* 195.1 [M+Na]⁺.HRMS (ESI⁺): calculated for C₁₀H₈N₂ONa 195.0529, found 195.0526.

4'-Nitro-2,2'-bipyridine-N'-oxide² (2):



2,2'-Bipyridine-N'-oxide (1) (3.0 g, 17.0 mmol, 1 eq.) was dissolved in concentrated sulphuric acid (19 mL, 34.2 g, 0.35 mol, 20 eq.) under stirring. A mixture of fuming nitric acid (30 mL, 43.9 g, 0.70 mol, 40 eq.) in concentrated sulphuric acid (14 mL, 25.7 g, 0.26 mol, 15 eq.) was added dropwise over 15 min and the reaction mixture was heated at 100°C for 5 hours. Once cooled, the solution was poured into ice (150 g) and adjusted to pH 8 using 38% aqueous NaOH. The light yellow precipitate was filtered and washed with water. The solid was dissolved in CH₂Cl₂, water was added and the mixture was extensively extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over sodium sulfate, filtered and concentrated to yield 1.52 g (7.0 mmol, 40 %) of 4'-nitro-2,2'-bipyridine-N'-oxide as a beige solid.

4'-Nitro-2,2'-bipyridine-N'-oxide (2): C₁₀H₇N₃O₃

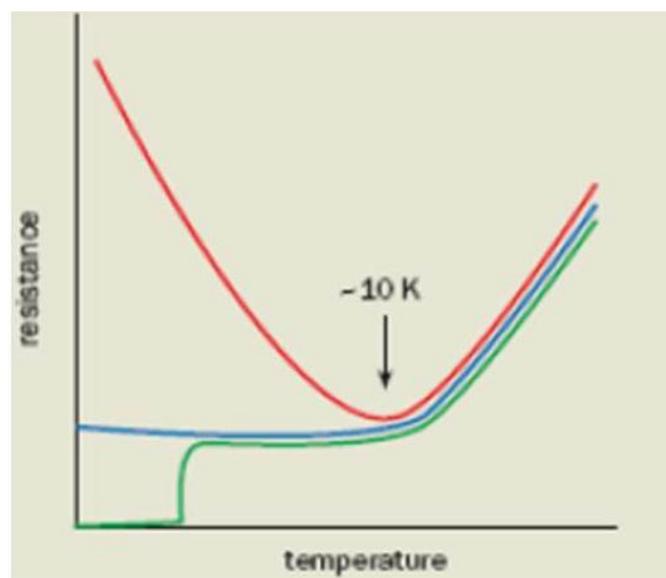
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) □: 9.14 (d, 1H, ⁴*J*_{3',5'} 3.3 Hz, **H-3'**); 8.86 (ddd, 1H, *J*_{3,4} 8.1, ⁴*J*_{3,5} 1.0, ⁵*J*_{3,6} 0.8 Hz, **H-3**); 8.77 (ddd, 1H, *J*_{6,5} 4.7, ⁴*J*_{6,4} 1.8, ⁵*J*_{6,3} 0.8 Hz, **H-6**); 8.34 (d, 1H, *J*_{6',5'} 7.2 Hz, **H-6'**); 8.04 (dd, 1H, *J*_{5',6'} 7.2, ⁴*J*_{5',3'} 3.3 Hz, **H-5'**); 7.86 (ddd, 1H, *J*_{4,3} 8.1, *J*_{4,5} 7.6, ⁴*J*_{4,6} 1.8 Hz, **H-4**); 7.41 (ddd, 1H, *J*_{5,4} 7.6, *J*_{5,6} 4.7, ⁴*J*_{5,3} 1.0 Hz, **H-5**). (in accordance with lit. values¹³)
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) □: 150.0 (**C-6**); 148.4 (**C-2**); 147.8 (**C-2'**); 142.6 (**C-4'**); 142.1 (**C-6'**); 136.8 (**C-4**); 125.5 (**C-3**); 125.2 (**C-5**); 122.7 (**C-3'**); 119.0 (**C-5'**).MS (ESI⁺): *m/z* 218.1 [M+H]⁺.

1. F. W. J. Demnitz and M. B. D'Henri, *Org. Prep. Proced. Int.*, 1998, **30**, 467-469.
2. J. R. Jones and R. Stewart, *J. Chem. Soc., B*, 1967, 1173-1175.
3. T. Mizuno, M. Takeuchi, I. Hamachi, K. Nakashima and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 2281-2288.
4. V. Grosshenny, F. M. Romero and R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 1491-1500.
5. R. Ziessel, J. Suffert and M. T. Youinou, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 6535-6546.
6. A. Quaranta, F. Lachaud, C. Herrero, R. Guillot, M.-F. Charlot, W. Leibl and A. Aukauloo, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8201-8211.

7. B.-Y. Lee, S. R. Park, H. B. Jeon and K. S. Kim, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 5105-5109.
8. S. S. Bag and R. Kundu, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 3348-3356.
9. A. Baron, C. Herrero, A. Quaranta, M.-F. Charlot, W. Leibl, B. Vauzeilles and A. Aukauloo, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11011-11013.
10. M. E. Marmion and K. J. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1472-1480.
11. V. Aranyos, A. Hagfeldt, H. Grennberg and E. Figgemeier, *Polyhedron*, 2004, **23**, 589-598.
12. F. W. J. Demnitz and M. B. d'Henri, *Org. Prep. Proced. Int.*, 1998, **30**, 467-469.
13. D. Wenkert and R. B. Woodward, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 283-289.

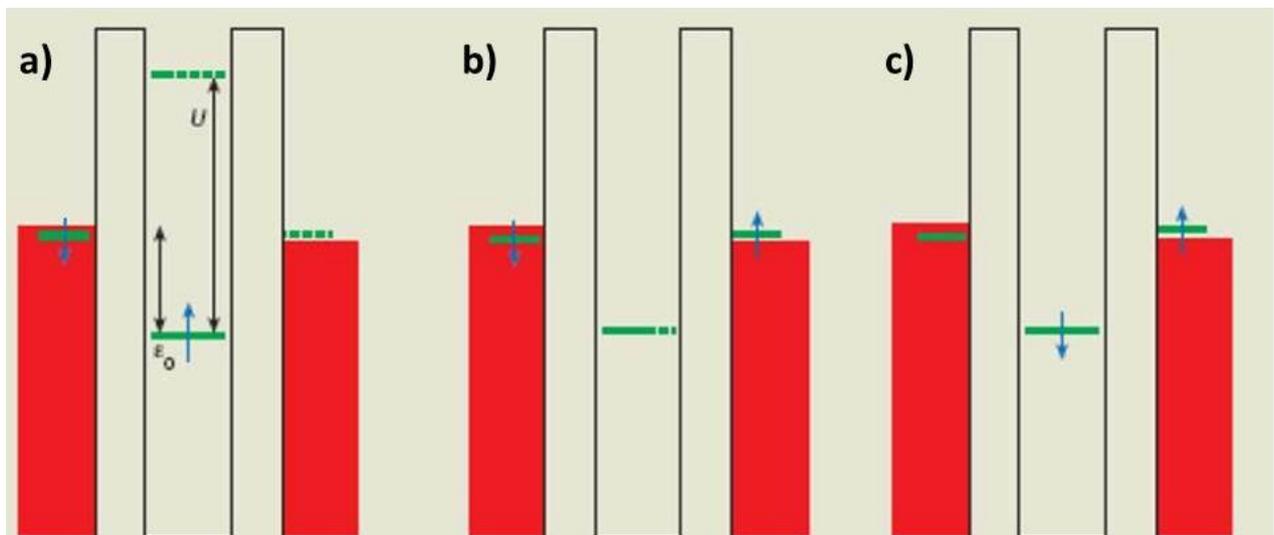
Annexe IV : Effet Kondo

Considérons un transistor à molécule unique, comprenant une molécule paramagnétique fortement couplée aux électrodes (barrières faibles). L'interaction d'échange entre les électrons de conduction des électrodes et le spin localisé de la molécule génère un effet appelé effet Kondo. Cet effet fut observé initialement dans des métaux non magnétiques dopés par des impuretés magnétiques dans les années 30 puis expliqué en 1964 par le physicien Jun Kondo qui lui a donné son nom. Il provient d'une interaction entre les électrons de conduction du métal et le spin des impuretés magnétiques. Lorsque l'on abaisse la température d'un métal pur, le couplage entre ses électrons de conduction et les modes de vibration de son réseau cristallin décroît. Ses électrons circulent alors plus librement, ce qui conduit à une diminution de sa résistance électrique. Ainsi, pour un métal classique tel que du cuivre, la résistance décroît jusqu'à une valeur de saturation non nulle à mesure que la température diminue du fait de la présence de défauts cristallins dans le matériau, alors que dans le cas d'un supraconducteur, la résistance s'annule complètement à basse température. Ce comportement métallique classique est dramatiquement perturbé lorsque le métal est très faiblement dopé par des atomes magnétiques tels du cobalt. Au lieu de saturer, la résistance électrique passe par un minimum puis augmente à nouveau lorsque la température continue à diminuer. C'est ce phénomène qui est désigné sous le nom d'effet Kondo.



Evolution de la résistance avec la température pour un métal classique (bleu), un supraconducteur (vert) et un métal non-magnétique dopé par une impureté magnétique (rouge).

Le modèle microscopique le plus simple décrivant un métal dopé par une impureté magnétique fut proposé par Anderson en 1961 et attribue au centre magnétique un unique niveau électronique d'énergie ϵ_0 . L'électron du centre magnétique peut tunneler de l'impureté (ou îlot) vers le métal si son énergie est supérieure au niveau de Fermi du métal, et il reste piégé sur l'impureté dans le cas contraire. Cependant, une hybridation des niveaux électroniques du métal non magnétique et de l'impureté peut avoir lieu, créant une délocalisation des électrons du métal vers l'impureté et de l'électron de l'impureté vers le métal. Cette hybridation des niveaux électroniques conduit en dessous d'une certaine température à une interaction d'échange antiferromagnétique entre les électrons du métal non magnétique et l'électron de l'impureté. Le spin de l'électron métallique est alors écranté par celui du centre magnétique. Ceci se traduit sur les courbes de densité d'état par l'apparition d'un pic au niveau de Fermi du métal, appelé résonance Kondo. Cet îlot magnétique joue alors le rôle de défaut et conduit à la diffusion de certains des électrons métalliques (ceux d'énergie proche de E_{Fermi}). La conduction dans le métal est donc limitée par la présence de ces impuretés magnétiques.



(a) état initial ; (b) l'électron de l'impureté a tunnelé sur le métal de droite ; (c) l'électron du métal de gauche a tunnelé sur l'impureté ; (b) et (c) sont simultanés.

Cet effet Kondo peut également s'observer dans un transistor connecté par un semi-conducteur de petite dimension appelé Quantum Dot (QD), pouvant accepter un petit nombre

d'électrons et présentant des niveaux électroniques discrets, ou dans un transistor connecté par une molécule unique. Le potentiel de grille appliqué permet de contrôler le nombre d'électrons piégés sur l'îlot. Si un nombre impair d'électrons est piégé, le spin total y est non nul et vaut $\frac{1}{2}$ au minimum. Ce spin localisé, et entouré de deux conducteurs métalliques présente lui aussi un effet Kondo mais qui se manifeste différemment de l'effet observé dans les métaux.

Dans un métal dopé magnétiquement, certains des électrons sont diffusés par la résonance Kondo, ce qui accroît la résistance, tandis que d'autres circulent librement au sein des bandes du composé. Par contre, dans un transistor connecté par un QD ou une molécule, le seul chemin de conduction est celui qui passe par l'îlot et serait fortement entravé (barrières à l'interface) sans la présence du caractère magnétique de la molécule. La résonance Kondo facilite donc le passage des électrons, ce qui donne lieu à un pic de conductance. L'effet Kondo se manifeste donc de manière opposée dans un métal et dans un transistor à QD ou à molécule.

Cependant, comme cet effet met en jeu une délocalisation à deux électrons (celui qui part du métal et celui qui part de l'îlot), et que chacun de ces processus est de type tunnel, sa probabilité d'existence est faible. Il est donc nécessaire pour observer un effet Kondo de vérifier deux conditions. Tout d'abord, sachant que la probabilité de faire tunneler un électron entre les électrodes et l'îlot est d'autant plus grande que le couplage entre les niveaux électroniques des états métalliques et discrets est grand, cet effet ne s'observera dans les transistors que si l'îlot est fortement couplé aux électrodes. Ainsi, Park et al. n'ont pas observé d'effet Kondo dans un transistor comportant deux électrodes d'or connectées par une molécule portant des bras alkylthiols longs, tandis qu'un effet Kondo s'est manifesté lorsque l'îlot a été substitué par une molécule connectée aux électrodes par des bras courts. Ensuite, sachant qu'un couplage fort est nécessaire, il faut bien évidemment se placer dans un domaine de potentiel de grille adéquat. Notons que l'explication ici a été réalisée dans le cas où la molécule utilisée dans le transistor est magnétique mais que l'effet Kondo peut s'observer avec une molécule diamagnétique, du moment que le potentiel de grille ou le bias permettent de l'amener dans un état où elle possède un seul ou plusieurs électrons célibataires.

J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P.

Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **2002**, 417, 722.

L. Kouwenhoven, L. Glazman, *Phys World* **2001**, 14, 33.

Charge Transfer and Tunable Ambipolar Effect Induced by Assembly of Cu(II) Binuclear Complexes on Carbon Nanotube Field Effect Transistor Devices

Gurvan Magadur,^{*,†} Jean-Sébastien Lauret,[‡] Gaëlle Charron,[†] Fatima Bouanis,^{†,§} Evgeny Norman,[§] Vincent Huc,[†] Costel-Sorin Cojocaru,[§] Silvia Gómez-Coca,^{||} Eliseo Ruiz,^{||} and Talal Mallah^{*,†}

[†]Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université de Paris Sud 11, CNRS, Bât. 420, 15 rue Georges Clemenceau, 91405 Orsay Cedex, France

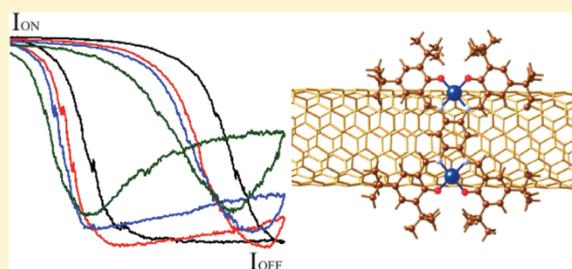
[‡]Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, 61 Avenue du Président Wilson, 94230 Cachan, France

[§]Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau, France

^{||}Departament de Química Inorgànica and Institut de Recerca de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, 08028 Barcelona, Spain

S Supporting Information

ABSTRACT: Assembly of paramagnetic Cu₂ complexes with a Schiff base scaffold possessing extended electron delocalization together with a quasi-planar structure onto carbon nanotubes induces a diameter-selective charge transfer from the complex to the nanotubes leading to an interestingly large and tunable ambipolar effect. We used complementary techniques such as electron paramagnetic resonance, absorption spectroscopy, and photoluminescence to ensure the success of the assembly process and the integrity of the complex in the nanohybrid. We carried out density functional theory type calculations to rationalize the experimental results, evidencing the selective enhanced interaction of the metal complexes with one type of nanotube.



1. INTRODUCTION

Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) have been at the forefront in the field of molecular electronics, particularly for design of smart devices such as ultrasensitive probes or field-effect transistors (FET).^{1–4} Combining the unique electronic and optic properties of SWNTs in FETs can even lead to new and very efficient types of photodetectors.^{5–7} Device properties can be tuned and optimized by the assembly of different molecules on the nanotubes.^{8–14} Recently, SWNTs were used to build a magnetic sensor that may potentially detect the magnetic moment of a single molecule.^{15,16} Another objective is to take advantage of the interaction via charge transfer, for example, between the assembled molecules and the nanotube to tune the transport properties of the device. This is true not only for pure organic molecules but also for paramagnetic complexes. The key point is to optimize the interaction between the assembled molecules containing the paramagnetic ion and the nanotubes without altering in an irreversible manner the electronic properties of the nanotubes.

Grafting complexes through covalent bonds might introduce electron-scattering centers that limit the performance and properties of the device, while noncovalent π -stacking interactions are more likely to preserve the SWNT conductance

and guarantee modifications of the carbon nanotube field effect transistor (CNFET) properties.¹⁷

Molecular complexes built using a Schiff base scaffold, well known for their optical, magnetic, and conducting properties, possess the desired electronic structure and structural features to be considered as excellent candidates to form hybrids with new synergetic behavior.^{18–21} To date, the properties of such complexes interacting noncovalently with carbon nanotube-based electronic systems are still to be investigated. A vanadium Schiff base complex was already covalently grafted on multiwall carbon nanotubes in order to elaborate modified electrodes with enhanced electrochemical response for reductive electrocatalysis.²² Herein we report the noncovalent assembly of the binuclear complex [Cu₂bisalophen] (noted **1** and depicted in Figure 1) on SWNTs. We demonstrate that the grafting process leads to a tuning of the CNFET device properties due to diameter-selective charge transfer between the complex and the nanotube and to the appearance of a marked tunable ambipolar behavior.

1 was chosen because its extended π system is expected to undergo strong π - π interactions with the walls of the

Received: February 22, 2012

Published: April 23, 2012

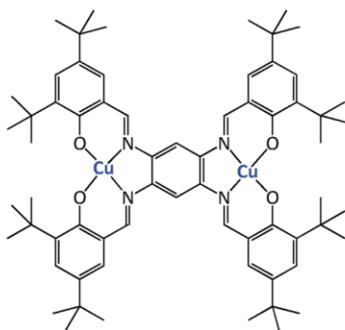


Figure 1. Schematic view of $[\text{Cu}_2\text{bisalophen}] \mathbf{1}$.

nanotubes. Synthesis of the organic ligands was already reported.²³ **1** is obtained as red crystals with an excellent yield (85%) by addition of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (see Supporting Information) to a solution of the organic ligand. The complex is very soluble in dichloromethane (DCM) and dichloroethane (DCE).

To ensure the efficiency of the grafting process and check the integrity of the complex we used complementary and independent spectroscopy-based characterization techniques. Since those techniques can directly access molecules and carbon nanotubes characteristic transitions, which are highly sensitive to environment modifications, electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR), optical absorption spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy measurements were performed on different samples.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Preparation and Preliminary Characterization of the Cu_2/SWNT Adduct. Pristine HiPCO SWNTs were purified using a procedure derived from that reported by Chiang et al.^{24,25} The purity of the obtained SWNT was proven among other techniques by the absence of the D band in the Raman spectra (Supporting Information). Grafting of **1** was achieved by sonication of a suspension of the purified nanotubes in a solution of dichloromethane and dimethylformamide (1:1) containing the complexes. The suspension was then filtered on a polytetrafluoroethane (PTFE) membrane and rinsed thoroughly several times with dichloromethane to remove all nongrafted complexes. A gray fine powder of the adduct (noted $\mathbf{1@SWNT}$) was obtained and further analyzed. It is important to note here that a solution of the complex without the nanotubes was submitted to the same sonication process and then analyzed with EPR and electronic spectroscopy, which ensured the integrity of the molecules. EPR spectra were recorded for **1** in a solution of CH_2Cl_2 and DMF (1:1), for the purified SWNT, and for $\mathbf{1@SWNT}$ powder (Figure 2). EPR spectra of **1** correspond to what is expected for a binuclear $\text{Cu}(\text{II})$ complex with axial local symmetry of the Cu sites.²³ The resonance spectrum of $\mathbf{1@SWNT}$ is found at the same magnetic field value (~ 3100 G) as for **1**, indicating the presence of the binuclear complex on the nanotubes walls despite the abundant rinsing process.²⁶ This is the first evidence of the success of the noncovalent assembly of the complex on the nanotubes. The sharp band around 3340 G is attributed to the pure carbon nanotubes (Figure 2).

2.2. Electronic Spectroscopy and Photoluminescence Studies. Along with this first characterization, an independent method used by Roquelet et al.²⁷ was used to graft **1** onto the

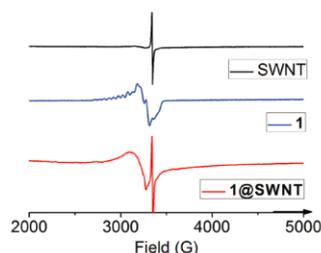


Figure 2. Comparison of EPR spectra of purified nanotubes (powder) (black curve), free **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$ (1:1) solution (blue curve), and $\mathbf{1@SWNT}$ (powder) obtained after filtration and extensive washing (red curve).

SWNT. This method, different from the previous one, ensures the presence of isolated nanotubes in solution, which is compulsory to investigate the photoluminescence properties of the adducts. The raw HiPCO nanotubes were dispersed in a solution of pH 8 buffer plus 2 wt % sodium cholate (surfactant) using an ultrasound tip (see Supporting Information). The complex, dissolved in CH_2Cl_2 , was then added to this solution and submitted again to ultrasound, leading to a biphasic system with formation of micelles in the aqueous phase. During evaporation of the organic phase, the molecular complexes insoluble in water are expected to diffuse inside the micelles, enabling their assembly on the individual SWNT coated by the surfactant and present in solution. The aqueous phase is then analyzed with electronic (UV–vis, nearinfrared) and photoluminescence spectroscopies.

According to analogous measurements,^{12,14,27,28} the UV–vis spectrum of **1** is notably modified after the grafting process; the metal to ligand charge transfer (MLCT) band (450–600 nm) is red shifted by 17 nm (Figure 3), confirming the interaction between the two species. Since this shift is not observed for **1** in solution in the presence of surfactant (Figure 3top, green curve) and is not increasing for larger complex concentrations (see Supporting Information) it cannot be attributed to an interaction between the molecules and the surfactant or to molecules aggregation. Since the MLCT bands are the only ones affected, this shift may be attributed to a slight geometry modification or to a weak charge transfer process that affects the energy of the metal-centered molecular orbitals upon interaction with the nanotube.

Another important feature is observed in the electronic spectra of the nanotube bands. A solvatochromic red shift attributed to coating of the nanotube by the molecules can also be seen for the SWNT (n,m)-type absorption bands between 900 and 1200 nm (Figure 3, bottom), confirming their interaction with **1**. The impact of the molecules on the nanotube absorption properties is expected to be smaller than that of a nanotube on the molecules' properties since the SWNTs are mesoscopic objects and can alter several complexes at a time. The red shift is therefore weaker and ranges from 0 to 5 nm. From the absorption spectra this shift does not seem to occur for all (n,m) types of nanotubes. We have thus investigated the nanotubes dispersion photoluminescence spectra. The results confirmed the red shift for only some (n,m) nanotube types (Figure 4). Using maps of photoluminescence excitation (PLE), which gave us the relative ratio of the (n,m) types of SWNT and an experimental Kataura plot,²⁹ we attributed each emission band of the photoluminescence spectrum (Figure 4) to a (n,m) type. The

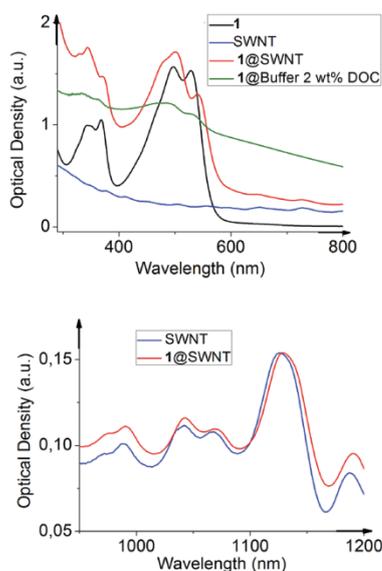


Figure 3. (Top) UV-vis spectra of **1** (black curve, MLCT bands between 400 and 600 nm), **1** in pH 8 buffer with 2 wt % sodium cholate (green curve), raw HiPCO SWNT in pH 8 buffer with 2 wt % sodium cholate (blue curve), and **1** with SWNT in pH 8 buffer with 2 wt % sodium cholate after evaporation of CH_2Cl_2 (red curve). (Bottom) Near-infrared spectra obtained with the same samples of raw HiPCO SWNT in pH 8 buffer with 2 wt % sodium cholate (blue curve) and **1** with SWNT in pH 8 buffer with 2 wt % sodium cholate after evaporation of CH_2Cl_2 (red curve).

attribution is made for the most abundant type even though the band attributed to (7,6) contains a contribution from the (9,4) and (8,4) types as well. The most affected type of nanotube within the range of excitation of 532 nm is the (7,6) one ($\lambda_{11} = 1130$ nm). This band undergoes a shift of 5 nm upon assembly

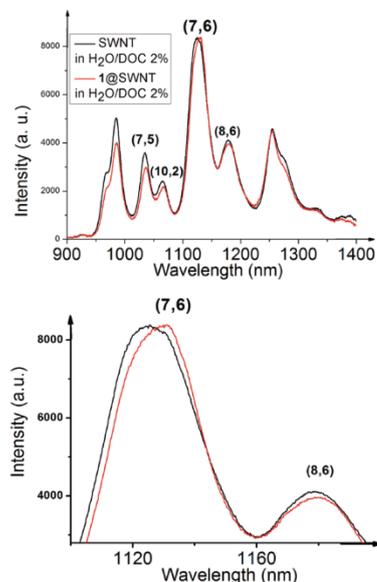


Figure 4. (Top) Photoluminescence spectra of raw SWNT (black curve) and **1**@SWNT both in pH 8 buffer with 2 wt % sodium cholate and CH_2Cl_2 . (Bottom) Zoom on the (7,6) band.

of **1** without a decrease of its intensity. While the (8,1)-type band has a shift of 3.5 nm, the (10,2) type band of 2 nm and the (8,6) type band are not shifted at all; the intensity of these latter bands decreases slightly. These modifications are attributed to a diameter-selective charge transfer, particularly for the (7,6)-type band, where only a shift is observed and no intensity decrease. Diameter selection cannot be excluded since the intensity of some types (the smallest) decreases without an energy shift.

2.3. Theoretical Calculations. In order to rationalize the molecule–nanotube interaction effects theoretical density functional calculations (DFT) were performed with the Siesta code^{30,31} (see Supporting Information) for the (n,m) nanotube type that seems to be the most affected during the grafting process: the (7,6). The more stable optimized geometry has a perpendicular orientation as shown in Figure 5.

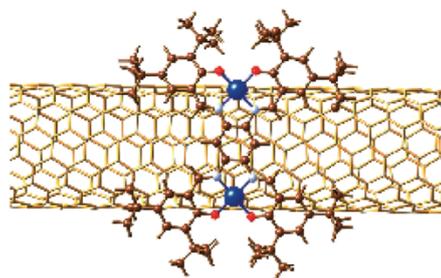


Figure 5. View of the optimized structure (perpendicular orientation for **1** grafted onto a (7,6) nanotube from theoretical calculations). Blue, red, light blue, and brown spheres correspond to copper, oxygen, nitrogen, and carbon atoms, respectively, and hydrogen atoms are indicated as brown sticks.

Time-dependent DFT calculations based on this optimized structure were then performed to determine the vertical excitations of **1**³² before and after grafting.³³ Without solvent the calculated excitations were found at 487 and 523 nm for **1**, which is in fair agreement with the experimental values (494 and 528 nm, respectively). For **1**@SWNT, the calculations show a shift of the two bands to 520 and 568 nm for the interacting molecule to be compared to the experimental values of 507 and 547 nm. Even though the calculations do not reproduce exactly the values of the absorption band energies, they reproduce the experimental red shift trend and confirm the origin of the change in energy of the absorption bands as being due to the interaction between the binuclear Cu_2 complex and the nanotubes.

2.4. Transport Studies. The studies performed above demonstrate two important features: first, the binuclear complex adheres well onto the nanotubes as evidenced by EPR and, second, there is an electronic interaction between the paramagnetic complexes and the nanotubes as evidenced by the electronic and photoluminescence spectra and confirmed by theoretical calculations. In addition to this electronic interaction one may expect the presence of a charge transfer between the molecules and the nanotubes. Even though some techniques like Raman are suitable to study the charge transfer, investigation of the transport behavior may give more complete information about the electronic interaction occurring between the nanotubes and **1** and evidence other electronic phenomena, such as gate-dependent ones, not possible to account for otherwise.

The transport studies were carried out using a CNFET device in ambient air. The device was obtained following a new strategy based on self-assembled monolayers (SAMs), which has been described (see Supporting Information).³⁴ Since the interaction was proved between **1** and HiPCO SWNT, the grafting results were thought to be identical or close to those existing with the HFCVD nanotubes used in these devices. The characteristics of the FET device were first investigated. Current (I_d) versus gate voltage (V_g) curves show a p-type FET behavior (ON state at $V_g < 0$) and no ambipolar effect, as often found for silica CNFET in ambient air,^{35–37} with a very good I_{ON}/I_{OFF} ratio of four decades. Indeed, the ambipolar behavior is usually only observed when oxygen and water are removed by pumping, thus restoring the expected properties of the nanotubes that are intrinsic semiconductors. Hysteresis is observed as a result of charge injection from the CNT to the nearby region (Figure 6).³⁸

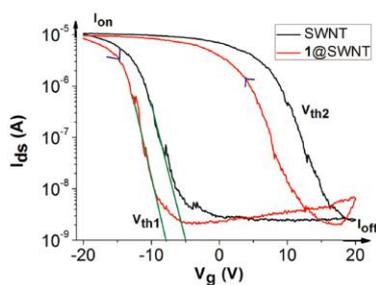


Figure 6. I_{ds} vs V_g curves for a CNFET device before (black curve) and after grafting of **1** and rinsing with DCE process. Experimental starting gate potential is -20 V, and current evolution with V_g is given by the blue arrows.

The hybrids were then produced by evaporation of a $5 \mu\text{L}$ drop of a solution of **1** in DCE deposited on the CNFET surface followed by a thorough DCE washing process of the device to remove any nongrafted molecules. I_{ds} vs V_g measurements were then performed. The subthreshold swing $S_w = [dV_g/d\text{Log}(I)]$ (green slopes in Figure 6) remains unchanged upon grafting, indicating that treatment leaves the gate unaffected. However, the I_{ON} current decreases, implying that the complexes are interacting with the electron flow, producing scattering centers.¹ While no appreciable variation is observed after repeated treatment of the FET with DCE alone (see Supporting Information), drastic changes can be observed on the I_{ds} vs V_g hysteresis curves after the grafting operation (Figure 6). The ON/OFF threshold voltage V_{th1} decreases from -5 to -8 V as **1** interacts with the nanotubes sidewalls, and an ambipolar characteristic appears for high V_g values. These changes are attributed to charge trapping as well as charge transfer from the complexes to the SWNTs (V_{th1} decreases),³⁹ evidencing a n-type doping on the nanotube, that is, a transfer of negative charges. For this gate sweep the device is first in the p-type ON state. Then holes in the nanotube vicinity are detrapping while the gate is swept toward positive values, until the OFF state is reached. Finally, enhanced by the grafting of **1** onto the SWNT, electrons start to be trapped in the nanotube vicinity while the device is slowly reaching its n-type ON state. This experiment is definitive proof of the occurrence of an electronic density transfer from the paramagnetic complexes to the SWNTs.

In order to get a better understanding of the origin of the Cu₂ complex/nanotube interaction, especially the phenomenon responsible for the ambipolar behavior, several deposition–washing cycles were performed (Figure 7, top). As the number

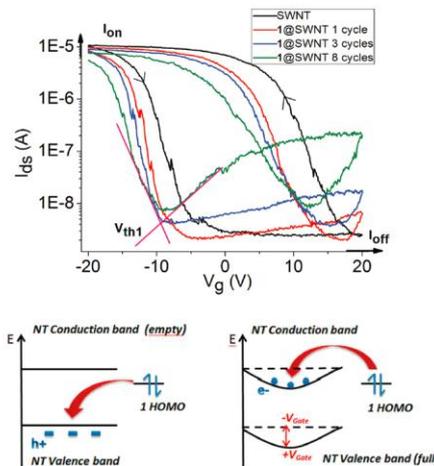


Figure 7. (Top) I_{ds} vs V_g curves for a CNFET device before (black curve) and after a different number of grafting–rinsing cycles with **1**. Experimental starting gate potential is -20 V, and evolution of the current is given by the black arrows on the black curve. (Bottom left) Electrons transfer from the complexes HOMO to the p-type SWNTs valence band. (Bottom right) As V_{Gate} becomes positive, the bands are bending toward lower energies, allowing electron transfer from the HOMO of the complexes to the conduction band of the SWNTs. CNFET thus becomes n-type for positive V_{Gate} values, leading to an ambipolar characteristic.

of cycles increases, V_{th1} decreases and the ambipolar effect becomes more and more pronounced. While the increased shift of the hysteresis curve can be attributed to increasing electron transfer from the complexes to the SWNTs as more and more molecules are grafted onto their sidewalls, the origin of the change in the magnitude of the ambipolar effect is not straightforward. As various external factors can affect the I_{ds} vs V_g characteristic, several aspects must be checked to ensure that the more pronounced ambipolar phenomena is indeed related to the increase of the molecules' concentrations on the nanotube and not to other effects.

Since the subthreshold swing is not affected by the grafting and since the rinsing process removes all nongrafted and substrate-deposited molecules one can safely assume that the observed effects are not due to the molecules perturbing the environment of the nanotubes conducting channels. Moreover, since repeated treatments by DCE alone have no effect on the I_{ds} vs V_g characteristic (see Supporting Information) and since the n-type subthreshold (positive slope in Figure 7, top) swing increases with the number of cycles, the ambipolar effect cannot be due to external effects but only to the noncovalent interaction between the molecules and the nanotubes. To understand the intrinsic character of the ambipolar effect one needs to consider Figure 7 (bottom). As V_{Gate} becomes positive, the conduction band of the nanotubes is bending toward lower energies, thus being able to receive electrons from the HOMO of the molecules. The electrons then become the main charge carriers, leading to an n-type behavior. This interpretation is supported by the fact that the intersection of

the two pink slopes (Figure 7bottom), indicative of the potential for which the conduction type starts to change, occurs around the same $V_{\text{Gate}} \approx -10$ V value for both the third and the eighth cycle. However, we do not exclude the fact that this effect is also due in part to a global shift of the characteristic due to the existing charge transfer process.³⁷ This reproducible, easy to generate, and tunable ambipolar character is of major interest since most logic circuits need to integrate both n- and p-type conductors, and the presence of both kinds of charge carriers can lead to exciton recombination and thus photoluminescence phenomena.

4. CONCLUSION

We have thus demonstrated that the Cu₂bisalophen complexes can be assembled in a noncovalent manner on SWNTs elaborated by HiPCO and hot filament-assisted chemical vapor deposition techniques. The origin of the nanotubes seems to not affect the electronic interaction responsible for this assembly. However, electron transfer from the molecules to the nanotubes is only evidenced with the transport studies.

Noncovalent grafting of metal transition complexes onto SWNTs in a CNFET channel leads to electron transfer from the molecules to the nanotube and generates a tunable ambipolar effect in ambient air conditions. This opens the possibility to design new kinds of nanohybrid circuits. Beyond this important result, new kinds of CMOS inverters or logic circuits may be realized as well as new powerful photocurrent devices by combining the evergrowing number of optic properties of inorganic complexes with promising optoelectronic ones of SWNTs. Furthermore, the mere presence of an electronic interaction between the conducting electrons of the nanotubes and the localized electrons of the paramagnetic complex may be used to tune the exchange coupling interaction of the binuclear paramagnetic species. In addition, a diameter-selective charge transfer between the complex and the nanotubes seems to occur, which will be the subject of further investigations.

Schiff base binuclear complexes are particularly appealing since they are relatively easy to prepare. More importantly, they are very stable in solution, which is a requirement for elaboration of the modified CNFET. Their electronic and magnetic properties may be tuned by changing the nature of the metal ions and modifying the organic ligand itself adding donor or acceptor groups. Thus, they offer an attractive playground for tuning the electronic behavior of CNFET devices.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Synthetic procedure and full characterization of the Cu₂ complex, procedure for purification of the nanotubes, spectra of the hybrids, procedure for fabrication and characterization of the CNFET, and methods used for DFT calculations. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

E-mail: talal.mallah@u-psud.fr; gurvan.magadur@u-psud.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the CNRS, the Université Paris Sud 11, and the Ecole Polytechnique for financial support. The research described here has been also supported by Triangle de la Physique project SECOND, convention no. 2010-42T, and the ANR project MolNanoSpin: 08-NANO-P110-48.

■ REFERENCES

- (1) Avouris, P.; Chen, Z. H.; Perebeinos, V. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 605.
- (2) Besteman, K.; Lee, J. O.; Wiertz, F. G. M.; Heering, H. A.; Dekker, C. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 727.
- (3) Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C. W.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K. J.; Dai, H. J. *Science* **2000**, *287*, 622.
- (4) Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *393*, 49.
- (5) Avouris, P.; Chen, J.; Freitag, M.; Perebeinos, V.; Tsang, J. C. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3197.
- (6) Avouris, P.; Freitag, M.; Perebeinos, V. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 341.
- (7) Freitag, M.; Martin, Y.; Misewich, J. A.; Martel, R.; Avouris, P. H. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1067.
- (8) Bogani, L.; Danieli, C.; Biavardi, E.; Bendjab, N.; Barra, A. L.; Dalcanale, E.; Wernsdorfer, W.; Cornia, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 746.
- (9) Campidelli, S.; Le Ho, K. H.; Rivier, L.; Jousset, B.; Jegou, P.; Filoramo, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8731.
- (10) Charron, G.; Giusti, A.; Mazerat, S.; Mialane, P.; Gloter, A.; Miserque, F.; Keita, B.; Nadjio, L.; Filoramo, A.; Riviere, E.; Wernsdorfer, W.; Huc, V.; Bourgoïn, J. P.; Mallah, T. *Nanoscale* **2010**, *2*, 139.
- (11) Giusti, A.; Charron, G.; Mazerat, S.; Compain, J. D.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Riviere, E.; Wernsdorfer, W.; Bibouni, R. N.; Keita, B.; Nadjio, L.; Filoramo, A.; Bourgoïn, J. P.; Mallah, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4949.
- (12) Magadur, G.; Lauret, J. S.; Alain-Rizzo, V.; Voisin, C.; Roussignol, P.; Deleporte, E.; Delaire, J. A. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1250.
- (13) van der Lelie, D.; Zhang, Y. B.; Kanungo, M.; Ho, A. J.; Freimuth, P.; Chen, M.; Khamis, S. M.; Datta, S. S.; Johnson, A. T. C.; Misewich, J. A.; Wong, S. S. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3086.
- (14) Weisman, R. B.; Casey, J. P.; Bachilo, S. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1510.
- (15) Cleuziou, J. P.; Wernsdorfer, W.; Bouchiat, V.; Ondarcuhu, T.; Monthieux, M. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 53.
- (16) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502.
- (17) Park, H.; Zhao, J.; Lu, J. P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 916.
- (18) Chou, K. C.; Pietrangelo, A.; Sih, B. C.; Boden, B. N.; Wang, Z. W.; Li, Q. F.; MacLachlan, M. J.; Wolf, M. O. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2280.
- (19) Demartin, F.; Rigamonti, L.; Forni, A.; Righetto, S.; Pasini, A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10976.
- (20) MacLachlan, M. J.; Leung, A. C. W.; Hui, J. K. H.; Chong, J. H. *Dalton Trans.* **2009**, 5199.
- (21) Zou, D. C.; Qu, L.; Wang, D.; Zhong, C.; Zou, Y. J.; Li, J.; Qin, J. G. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2299.
- (22) Salimi, A.; Mamkhezri, H.; Mahebbi, S. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 688.
- (23) Kleij, A. W.; Kuil, M.; Tooke, D. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Reek, J. N. H. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 4743.
- (24) Charron, G.; Mazerat, S.; Erdogan, M.; Gloter, A.; Filoramo, A.; Cambedouzou, J.; Launois, P.; Riviere, E.; Wernsdorfer, W.; Bourgoïn, J. P.; Mallah, T. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1211.
- (25) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8297.

(26) However, the spectrum does not show the hyperfine structure of the isolated binuclear complex may be because of the presence of an interaction between the electronic density of the Cu(II) with that of the nanotubes. This aspect merits being investigated but is out of the scope of this paper.

(27) Roquelet, C.; Lauret, J. S.; Alain-Rizzo, V.; Voisin, C.; Fleurier, R.; Delarue, M.; Garrot, D.; Loiseau, A.; Roussignol, P.; Delaire, J. A.; Deleporte, E. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1667.

(28) Rao, C. N. R.; Voggu, R.; Rout, C. S.; Franklin, A. D.; Fisher, T. *S. J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13053.

(29) Weisman, R. B.; Bachilo, S. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1235.

(30) Dion, M.; Rydberg, H.; Schroder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.

(31) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.

(32) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.

(33) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

(34) Bouanis, F. Z.; Baraton, L.; Huc, V.; Pribat, D.; S., C. C. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4594.

(35) Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2773.

(36) Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 453.

(37) Aguirre, C. M.; Levesque, P. L.; Paillet, M.; Lapointe, F.; St-Antoine, B. C.; Desjardins, P.; Martel, R. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3087.

(38) Kim, W.; Javey, A.; Vermesh, O.; Wang, O.; Li, Y. M.; Dai, H. J. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 193.

(39) Star, A.; Han, T. R.; Gabriel, J. C. P.; Bradley, K.; Gruner, G. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1421.

Synthèse de complexes inorganiques aux propriétés optoélectroniques

La communication entre deux domaines de la chimie et ses applications aux OLED présentées aux étudiants

Gurvan Magadur, Talal Mallah et Ally Aukauloo

Résumé La chimie inorganique englobe un large panel de connaissances allant de la chimie de synthèse à la spectroscopie. Cet ensemble peut être acquis par les étudiants du premier cycle universitaire grâce à un enseignement expérimental adéquat. Les travaux pratiques permettent d'aborder les différentes facettes de la chimie, en montrant ainsi les aspects fondamentaux et les applications potentielles. On peut citer notamment les dispositifs optoélectroniques (LED, photovoltaïque), magnétiques, ainsi que la catalyse chimique ou biologique. Cet article présente un mode opératoire de synthèse d'un ligand organique, le bisalophen, puis sa complexation par des métaux de transition comme le cuivre et le nickel. Il a été réalisé en séance de TP (3 h) par des élèves de la Faculté d'Orsay (Université Paris 11). La synthèse du ligand organique illustre la réaction de formation des imines, et celle des complexes de cuivre et de nickel les réactions de complexation et de site de complexation. Les méthodes de synthèse et l'analyse détaillée des caractérisations des produits obtenus sont présentées.

Mots-clés Enseignement, travaux pratiques, chimie inorganique, imines, complexation, cuivre, nickel.

Abstract **A linkage between two domains of chemistry through the synthesis of inorganic complexes during practical works**

To understand inorganic chemistry, the students must acquire several notions of different fields of chemistry. Practical sessions based on it can help them to broaden their point of view toward chemistry by doing organic and complexation experiments, and present to them several recent and useful applications (LED and magnetic, catalytic or biological applications). This paper presents a procedure for the synthesis of an organic ligand, the bisalophen, and its complexation by copper(II) and nickel(II) metal ions. It has been successfully realized in 3h by students of University Paris 11 and illustrates the imine formation as well as complexation (reaction and site of reaction). Finally, the work-up of the reaction and the full characterization of the products (^1H NMR, IR, TLC and UV-visible) are detailed.

Keywords Teaching, practical work, inorganic chemistry, imine, complexation, copper, nickel.

La communication entre domaines de la chimie

Lors du premier cycle universitaire en France, la chimie est arbitrairement découpée en différents blocs. L'étudiant découvre ou approfondit alors des matières comme la chimie organique, la chimie inorganique (anciennement minérale), la chimie des solutions, la chimie du solide, la chimie physique et bien d'autres encore, sans réussir à tisser des liens entre les différents enseignements. L'apprentissage de ces matières se fait souvent indépendamment les unes des autres, ce qui empêche l'étudiant d'avoir une vue d'ensemble et un certain recul, pourtant nécessaire puisqu'actuellement, les domaines se recoupent de plus en plus en recherche. Ainsi, faire appel aux connaissances d'une autre branche de la chimie peut parfois débloquent de manière efficace les problèmes rencontrés dans sa propre branche. La chimie inorganique illustre parfaitement ce point de vue,

avec la nécessité de faire appel à la chimie organique pour la synthèse de ligands, à la chimie physique pour les caractérisations spectroscopiques, ainsi qu'aux calculs quantiques pour l'interprétation orbitale et la rationalisation des phénomènes étudiés. Une séance de travaux pratique de chimie inorganique apparaît comme idéale pour permettre aux étudiants de créer par l'expérimentation un lien entre différents domaines, ici la chimie organique (à travers une réaction classique de synthèse d'imine) et la chimie des solutions (à travers la notion de complexation).

Contexte de l'étude

Depuis une vingtaine d'années, les technologies dans les domaines télévisuel et informatique ne cessent de changer et de s'améliorer. Ainsi, deux grands types de nouveaux composés sont apparus sur le marché : les OLED (« organic light-emitting diode », diode électroluminescente) et les



Figure 1 - Écran plat souple réalisé à l'aide de la technologie OLED (© Athowon, Desire (2008) - « Sony Working on Bendable, Folding OLED Screens »).



Figure 2 - Ensemble de circuits souples de type TFT (obtenu par Kiyoshi Yase (deputy director), Hirobumi Ushijima (leader), Institut de recherche en photonique de l'AIIST et Institut d'innovation chimique du Japon (JCII), DR).



Figure 3 - a) Molécule de Cu_2 bisalophen substituée par quatre groupements dodécyloxy. b) Image des films de bisalophen par microscopie à transmission électronique et fluorescence de ce film [3]. c) Évolution du courant et de la tension à travers le film de Cu_2 bisalophen lorsqu'il est éclairé par une source de lumière UV-visible [3].

TFT (« thin film transistor »). Comme leur nom l'indique, les premières produisent de la lumière à partir d'un courant électrique (domaine de l'optoélectronique). Elles sont constituées de plusieurs couches de semi-conducteurs de molécules organiques placées entre deux électrodes transparentes et sont principalement utilisées pour les écrans plats – qui peuvent même être souples (figure 1).

Les seconds sont des composants électroniques de type interrupteur (trois électrodes et plusieurs couches minces de molécules organiques/inorganiques) qui, de par leurs faibles dimensions et leur haute conductivité, sont très intéressants pour réaliser de l'électronique d'affichage (écrans plats, imagerie médicale) (figure 2).

Les salen/salophen ou bases de Schiff forment une famille de ligands organiques très utilisés pour réaliser des complexes aux multiples propriétés (optique, électronique, magnétique, catalyse) [1-2]. Le bisalophen appartient à cette famille et son complexe de cuivre présente les propriétés électroniques requises pour former la partie active des dispositifs optoélectroniques. En effet, lorsqu'un film solide de molécules de Cu_2 bisalophen est réalisé, celui-ci présente des propriétés optiques intéressantes (voir les spectres d'absorption obtenus lors des travaux pratiques), mais également des propriétés de transport électronique fortement améliorées par la présence de l'élément cuivre (figure 3) [3].

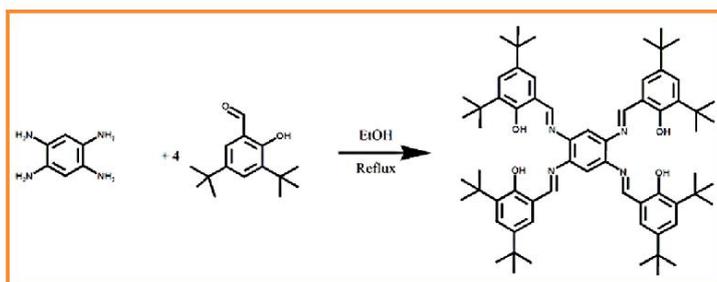


Figure 4 - Schéma de synthèse du bisalophen.

Le bisalophen est obtenu dans l'éthanol à partir d'un dérivé du salicylaldéhyde et de benzène tétramine (figure 4). Les groupes amines réalisent une addition nucléophile sur les carbones électrophiles des doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$, conduisant après élimination d'eau à la formation de fonctions imines (double liaison $\text{C}=\text{N}$). En raison de la grande insolubilité du bisalophen, des groupements tertibutyl sont ajoutés à l'aldéhyde, rendant le produit soluble dans des solvants usuels tels que le dichlorométhane⁽¹⁾. On peut alors remarquer la présence de deux sites de complexation (appelés aussi cavités) sur le ligand obtenu, lieu où les métaux tels que le cuivre et le nickel vont pouvoir venir se loger, formant ainsi les complexes Cu_2 bisalophen et Ni_2 bisalophen. Lors de la

formation de ces liaisons avec le métal au sein des sites, les hétéroatomes (O et N) riches en électrons vont participer à la liaison en transférant deux de leurs électrons au métal. Expérimentalement, un reflux dans du méthanol de bisalophen en présence d'acétate de cuivre ou de nickel permet d'obtenir les complexes désirés. L'utilisation des sels d'acétate permet une déprotonation des phénols et conduit donc à la complexation des ions métalliques.

Le mode opératoire suivant, aisé à mettre en œuvre et relativement rapide, va permettre aux étudiants de faire appel à la fois à leurs connaissances en chimie organique et à celles en chimie des solutions.

Mode opératoire

Produits chimiques

3,5-ditertbutylsalicylaldéhyde ($M = 234,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mp = 59-61 °C, pureté 99 %), 1,2,4,5-benzène-tétraminetétrahydrochlorure ($M = 284,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mp = 84 °C, pureté 100 %), acétate de cuivre(II) ($M = 181,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mp = 115 °C, pureté $\geq 99 \%$), acétate de nickel(II) ($M = 248,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mp = 230 °C, pureté $\geq 99 \%$), éthanol absolu, méthanol, dichlorométhane.

Protocole

Dans un ballon de 100 mL, introduire 0,2 g de 1,2,4,5-benzène-tétramine tétrahydrochlorure (0,70 mmol), 0,66 g de 3,5-ditertbutylsalicylaldéhyde (2,8 mmol, pureté 99 %) et 20 mL d'éthanol absolu. Adapter un réfrigérant et chauffer le milieu réactionnel sous agitation à 100 °C (reflux) pendant 1 h. Observer la formation d'un précipité jaune. Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner, puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL d'éthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Rendement moyen du bisalophen obtenu : 75 %.

Dans un bicol de 100 mL muni d'une ampoule de coulée, introduire 0,2 g de bisalophen (0,2 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane et agiter vigoureusement. Dans un bécher de 100 mL, introduire 73 mg (0,4 mmol) d'acétate de cuivre(II) ou 99 mg (0,4 mmol) d'acétate de nickel(II) dans 25 mL de méthanol et agiter vigoureusement jusqu'à dissolution du composé. Adapter un réfrigérant au ballon de 100 mL et verser le contenu du bécher dans l'ampoule de coulée. Verser le contenu de l'ampoule de coulée dans le ballon sous agitation et porter le mélange à reflux (80 °C) pendant 20 mn. Observer la coloration du milieu (rouge pour le cuivre, violet foncé pour le nickel). Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner, puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL de méthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Rendement moyen observé pour cette étape : 95 % pour le cuivre, 85 % pour le nickel.

Analyse des résultats

Suivi de la réaction et rendement

La réaction peut être suivie si le temps le permet par chromatographie sur couche mince (CCM) pour le bisalophen ou absorption UV-visible pour les complexes. Il suffit alors de vérifier l'obtention progressive d'une seule

tache sur la plaque CCM et de mesurer l'évolution temporelle de l'absorbance correspondant aux bandes d'absorption propres aux complexes situées entre 400 et 500 nm en UV.

Les étudiants ont obtenu un rendement moyen de 71 % pour la synthèse du complexe de cuivre et de 64 % pour la synthèse de son analogue de nickel.

Caractérisations

• CCM sur silice (bisalophen uniquement)

L'éluant utilisé est un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (9:1). La révélation s'effectue sous une lampe UV. Le bisalophen présente un rapport frontal de 0,67 alors que les réactifs présentent des rapports frontaux de 0,97 (aldéhyde) et 0,21 (tétramine).

• Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des réactifs et du bisalophen ont été réalisés (figure 5). L'obtention d'imines est mise en évidence par :

- la disparition de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O de l'aldéhyde de départ vers 1690 cm^{-1} ;
- la disparition des deux bandes de vibration d'élongation des liaisons N-H de la tétraamine de départ vers 3380 et 3390 cm^{-1} ;
- l'apparition d'une bande de vibration d'élongation de la double liaison C=N pour le produit vers 1620 cm^{-1} .

• Spectroscopie RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H de l'aldéhyde et de la tétraamine de départ et du bisalophen obtenu par les étudiants ont été réalisés (figure 6). Le signal correspondant au proton très déblindé de l'aldéhyde vers 9,9 ppm et celui correspondant à la tétraamine vers 1,5 ppm disparaissent sur le spectre du

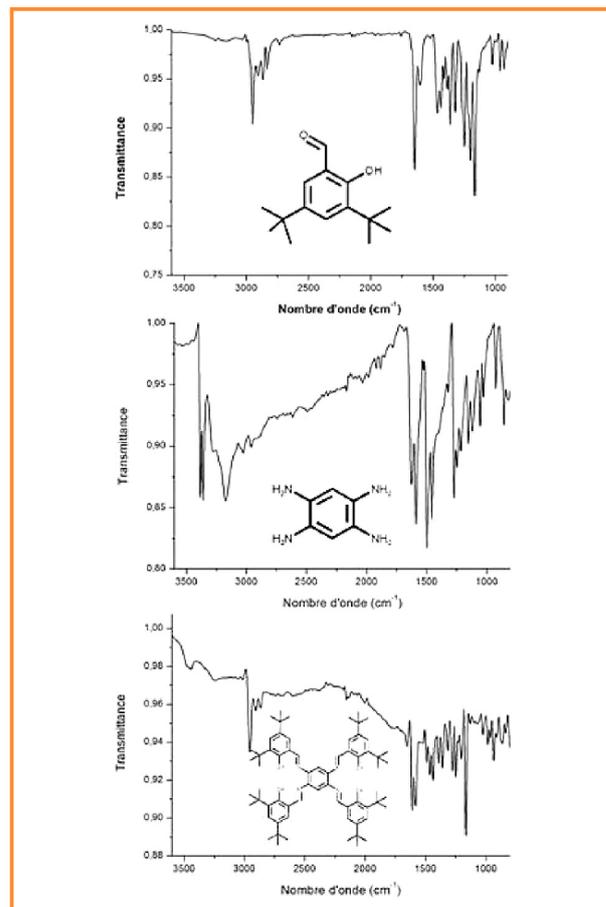


Figure 5 - Spectres infrarouge de l'aldéhyde (haut), de la tétraamine (milieu) et du bisalophen obtenu (bas).

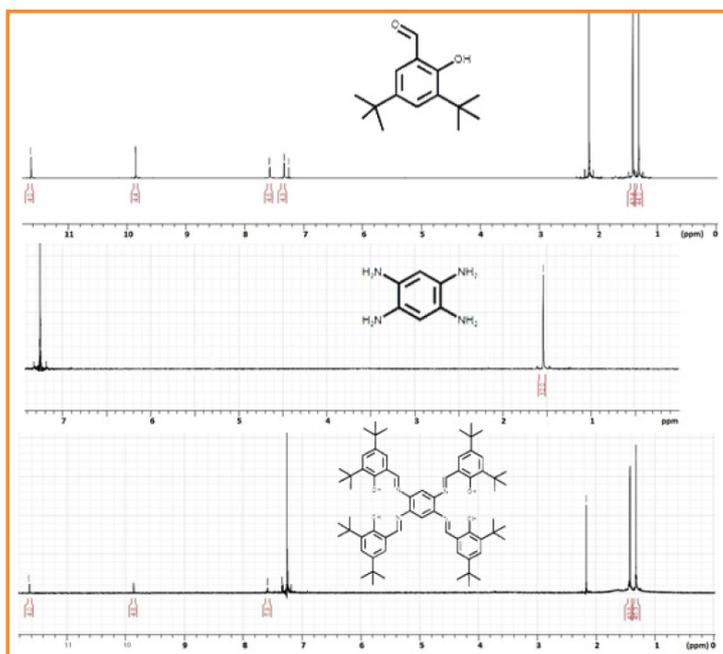


Figure 6 - Spectres RMN ^1H (DMSO deutéré pour le premier, CDCl_3 pour les deux du bas, 300 MHz, 25 °C) de l'aldéhyde (haut), de la tétraamine (milieu) et du bisalophen (bas).

bisalophen. Un signal correspondant au proton de l'imine formée apparaît également sur le spectre du bisalophen vers 9,8 ppm.

• Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible du bisalophen et de ses deux complexes Cu_2 bisalophen et Ni_2 bisalophen ont été obtenus en solution dans du CH_2Cl_2 dans des cuves de 1 cm en quartz (figure 7). Les bandes d'absorption sur le spectre d'absorption du ligand sont fortement modifiées lorsqu'on introduit les métaux dans les sites de complexation. En plus de la modification des bandes de transfert de charge de type $\pi-\pi^*$ (2) propres au ligand (de 250 à 410 nm), des doubles bandes apparaissent dans le cas du cuivre et du nickel (de 410 à 600 nm). Ce sont des bandes caractéristiques de transfert de charge métal-ligand, mettant en avant le succès de la complexation des métaux dans les cavités du bisalophen(3).

Ouverture

Lors des discussions avec les étudiants, notamment sur les applications de ces molécules, il a été envisagé de

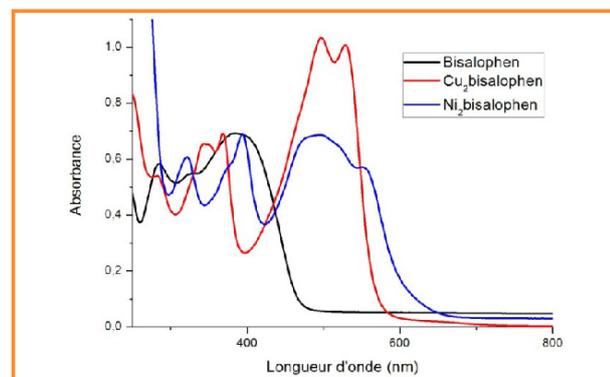


Figure 7 - Spectres d'absorption des molécules et complexes synthétisés (CH_2Cl_2 , cuves de 1 cm en quartz).

réaliser, lors du second cycle universitaire, une séance de travaux pratiques où une couche fine de ces molécules serait déposée sur des électrodes de manière à étudier leurs propriétés optoélectroniques. De plus, en se basant sur les travaux de recherche actuels de notre équipe, il a été envisagé de confronter les étudiants, toujours lors du second cycle universitaire, à la mise en place de dispositifs de type transistor à base de nanotubes de carbone (matériau très en vogue), les nouvelles propriétés optoélectroniques du système pouvant être étudiées relativement aisément [4].

Conclusion

La synthèse de molécules aux applications courantes ainsi que le parallèle établi entre deux domaines de la chimie a séduit les étudiants. Les manipulations réalisées leur ont permis d'être confrontés à des techniques essentielles (CCM, UV-visible, montage de chimie organique) et d'en découvrir une nouvelle (spectroscopie IR). Les notions de ligand organique et de site de complexation ont été assimilées.–

L'une des questions récurrente des étudiants a été de savoir comment les molécules synthétisées étaient utilisées lors du passage aux TFT et OLED. Ceci pourrait conduire à des travaux pratiques lors du second cycle universitaire mettant en jeu des manipulations à l'interface chimie-électronique.

Notes et références

- (1) La présence de groupements de type tertio-butyl renforce les interactions de van der Waals entre les espèces et le solvant, favorisant ainsi leur dissolution dans ce dernier.
 - (2) Les bandes de transfert de charge de type $\pi-\pi^*$ correspondent à des transitions électroniques (obtenues grâce à une excitation lumineuse) entre les orbitales moléculaires liantes de symétrie π (axiales) et les orbitales moléculaires antiliantes de symétrie axiale (type π^*).
 - (3) Les bandes de transfert de charge de type métal-ligand (ou MLCT) correspondent à des transitions électroniques (obtenues grâce à une excitation lumineuse) entre les orbitales moléculaires à fort caractère métallique et les orbitales moléculaires à fort caractère du ligand (antiliantes). Ici, la complexation des métaux par le ligand génère de nouvelles orbitales moléculaires dont certaines possèdent un fort caractère métallique (permettant ainsi la transition électronique).
- [1] Pietrangelo A., Sih B.C., Boden B.N., Wang Z., Li Q., Chou K.C., MacLachlan M.J., Wolf M.O., Nonlinear optical properties of Schiff-base-containing conductive polymer films electrodeposited in microgravity, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, p. 2280.
 - [2] Koner S., Saha S., Mallah T., Okamoto K.I., End-on double azido bridged copper(II) complex with (N, N, O) Schiff base: synthesis, structure and magnetic study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, *65*(4), p. 697.
 - [3] Chen L., Wang L., Gao X., Nagase S., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Jiang D., The non-covalent assembly of benzene-bridged metallosalphen dimers: photoconductive tapes with large carrier mobility and spatially distinctive conduction anisotropy, *Chem. Comm.*, **2009**, p. 3119.
 - [4] Magadur G., Lauret J.S., Cojocar C.S., Huc V., Mallah T., soumis.



G. Magadur



T. Mallah



A. Aukauloo

Ancien élève agrégé de l'École Normale Supérieure de Cachan, **Gurvan Magadur** (auteur correspondant) est doctorant au Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris-Sud 11)*.

Talal Mallah est professeur des universités à Paris-Sud 11 et directeur du LCI*. Professeur des universités à Paris-Sud 11, **Ally Aukauloo** effectue ses recherches au LCI* et au sein de l'iBiTec-S du CEA de Saclay.

* Laboratoire de Chimie Inorganique, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud 11, F-91405 Orsay.
Courriels : gurvan.magadur@u-psud.fr, talal.mallah@u-psud.fr, ally.aukauloo@u-psud.fr

Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9071–9073

www.rsc.org/chemcomm

Electrical-field-induced structural change and charge transfer of lanthanide–salophen complexes assembled on carbon nanotube field effect transistor devices†

Gurvan Magadur,^{*a} Fatima Bouanis,^{ab} Evgeny Norman,^b Régis Guillot,^a Jean-Sébastien Lauret,^c Vincent Huc,^a Costel-Sorin Cojocaru^b and Talal Mallah^{*a}

Received 8th June 2012, Accepted 19th July 2012

DOI: 10.1039/c2cc34134d

The application of a negative gate voltage on a carbon nanotube field effect transistor decorated by a binuclear Tb(III) complex leads to the generation of a negatively charged mononuclear one, presenting an electron density transfer to the nanotube and ambipolar behaviour.

Carbon nanotubes are very promising 1D materials in many general fields, such as mechanics,¹ optics^{2,3} and electronics.⁴ Combining the unique transport properties of single-walled carbon nanotubes (SWNT) and those of organic or inorganic materials led to several breakthroughs in the last few years. In particular, SWNTs can act as sensors (gas, biomolecules, organic and inorganic compounds)^{5,6} in different kinds of devices, such as Carbon Nanotube Field Effect Transistors (CNFET).^{4,7} In such devices, the gate-monitored transport property through the semiconducting nanotube is highly sensitive to its close environment. The functionalization of the nanotube by molecules induces a change in the transport allowing us to probe the assembled molecules.^{2,6,8} Recently, a supramolecular spin valve was designed and used as a magnetic probe thanks to the coupling of the magnetic properties of a rare earth complex with the electronic ones of CNFET.⁹

In this communication, we report on the solid-state structural transformation of the binuclear lanthanide–salophen-based complex [Tb₂(salophen)₃] (**1**) (where H₂salophen is disalicylidene-1,2-phenylenediamine) induced by the electrical field of the CNFET device. Rare earth complexes built using Schiff-base scaffold possess interesting optical and magnetic properties. Salophen was chosen as a base unit for the design

of the lanthanide complex because it possesses a delocalized π system, which can lead to non-covalent π -stacking interactions with the SWNT.

The [Tb₂(salophen)₃] binuclear complex is obtained *via* the reaction of Tb(NO₃)₃ and H₂salophen in the presence of triethylamine with a slight modification of the reported procedure (see ESI†).^{10,11} Crystals suitable for structural studies were grown and the structure was solved.† The molecular arrangement consists of a binuclear triple-decker-like complex. The two Tb(III) ions have different surroundings: one has 8 bonds, 4 with a peripheral salophen and four with the bridging one, while the other Tb atom has only 7 bonds, four with the other peripheral salophen and only two with the bridging one. The seventh atom in the coordination sphere belongs to an ethanol molecule (Fig. 1 and S1, see ESI†). Prior to the transport studies, **1** and **1**/HiPCO-SWNT was characterized by electronic and photoluminescence studies that showed the absence of an interaction between the complex and the nanotubes (Fig. S2 and S3 see ESI†).

The transistors used in this study were obtained as we already reported (Fig. S4 and S5 see ESI†).¹² Current (I_{ds}) versus gate voltage (V_g) characteristics shows the expected p-type FET behaviour (ON state at $V_g < 0$) with a very good I_{ON}/I_{OFF} ratio between five and seven decades (Fig. S5, ESI†). The usual large hysteresis is the result of charge injection from the carbon nanotube to the nearby region. The measures are realized with a 2 V bias and V_g is swept from –20 V to + 20 V.

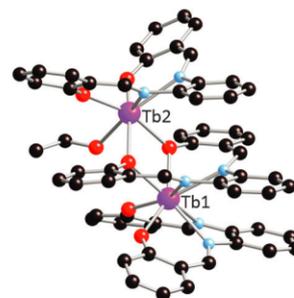


Fig. 1 A view of the structure of binuclear complex **1** showing the two different coordination spheres of the Tb(III) ions.

^a Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris Sud 11, CNRS, Bât. 420, 15 rue Georges Clemenceau, 91405 Orsay Cedex, France. E-mail: talal.mallah@u-psud.fr, gurvan.magadur@u-psud.fr; Fax: 33 1 69154754; Tel: 33 1 69154749

^b Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau, France

^c Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, 61, avenue du Président Wilson, 94230 Cachan, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthetic procedures, device fabrication procedure, X-ray, UV-visible and photoluminescence data, transport measurements. CCDC 883777. For ESI and crystallographic data in CIF. See DOI: 10.1039/c2cc34134d

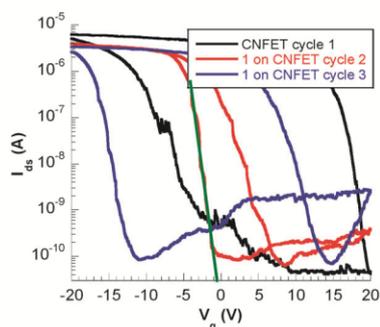


Fig. 2 I_{ds} vs. V_g characteristics for a CNFET device before (black curve) and after the presence of **1** (red). The blue curve corresponds to a second cycle of the gate voltage. The curves are recorded within a bias of 2 V.

The hybrids were produced by the evaporation of a 5 μ L drop of a solution of **1** in dichloroethane (DCE) deposited on the CNFET surface. Since our systems consist of transistors built on diluted mats of SWNT with gaps between the two electrodes of up to 5 μ m, the impact of any molecule assembled non-covalently on the CNFET conduction is mainly attributable to an interaction with the channel or its direct environment (dielectric surface, but not the channel-electrodes interface).^{4,12} Three voltage cycles leading to I_{ds} vs. V_g plots were performed (Fig. 2): (i) for the bare transistor (first cycle, black), (ii) directly after the evaporation of the solution of **1** (second cycle, red) and (iii) a few minutes after the second cycle (third cycle, blue).[§] The first cycle corresponds to a p-type semiconductor nanotube with no ambipolar behavior, as is expected for a device in ambient air atmosphere. For the second cycle, as gate voltage is swept to positive values, the ON/OFF threshold voltage V_{th} shifts from 1.1 to -0.9 V (Fig. 2) and the subthreshold swing $S_w = [dV_g/d\log(I)]$ (green slope on Fig. 2.) increases in comparison to that of the bare device. Both of these effects contribute to reduce the width of the hysteretic character. This is attributed to a modification of the charge trapping process occurring at the SWNT-dielectric interface that is responsible for the hysteretic behaviour.⁴ It suggests that **1** does not interact electronically with the nanotube, but forms a layer of randomly organized molecules that partially isolate the conduction channel from its environment: it acts as a screen for the charge trapping phenomenon, thus decreasing the width of the hysteresis curve. This is consistent with the UV-visible and photoluminescence studies that **1** does not interact electronically with the nanotube (Fig. S3, see ESI[†]).

Finally, for the third cycle (blue curve) the aspect of the characteristic changes significantly again, showing many features that indicate the occurrence of an electronic interaction between a new molecular species and the nanotube. The width of the hysteresis loop has been restored to become similar to that of the bare device (as well as S_w), which is in line with the disappearance of the screening centres. The V_{th} strongly decreases ($\Delta V = -12.6$ V) in comparison to that of the bare transistor, as it is usually observed for non-covalently assembled molecules responsible of an electron density transfer phenomenon from the molecule to the SWNT.¹² In addition to those changes, a small ambipolar character appears for the positive values of V_g . In summary, the application of a negative

gate voltage (Fig. S6, see ESI[†]),[¶] that produces an important holes current flow, modifies the layer of deposited molecules by deeply changing the nature of their interaction with the device. The charge transfer phenomenon suggests that the nature of the complex itself is modified, leading to a new entity able to assemble non-covalently on the surface of SWNT. It is important to note that the gate voltage was cycled several times after the third cycle and no noticeable change in the characteristics of the transistor was furthermore observed showing the stability of the new species.

The nature of the new species can be inferred by examining the structure of **1** and its behaviour in solution. **1** can be described as formed by the species $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ and $[\text{Tb}(\text{salophen})]^+$ linked together by two Tb–O bonds (Fig. 1). Costes *et al.* have already shown the presence of an equilibrium in solution between these two charged species and **1**.^{10,11} Indeed, the chelating effect within the two new species is large enough to ensure their stability. We assume that the applied bias creates an electrical field in the close vicinity of the nanotube that produces enough energy to break **1** at its weakest bonds, *i.e.* the coordination Tb–O bonds with the central salophen ligand, leading to the new charged species. Indeed, the non-symmetrical binuclear complex must have an electrical dipole sensitive to the field generated by the applied bias. Furthermore, the driving force of such a phenomenon can be attributed to the electrostatic interaction between the holes (positive charges) flowing through the nanotube upon the application of a negative gate voltage and the negative charge of the $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ entity. In order to confirm our hypothesis that the formed species is indeed the $[\text{Tb}(\text{salophen})_2]^-$ complex, we synthesized it by mixing a stoichiometric amount of salophen and $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ in dimethylsulfoxide (DMSO) in the presence of CsCl.^{10,13} Even though single crystals suitable for structural studies were not obtained, the full characterisation of the powder confirmed the synthesis of the targeted complex that has the following formula $\text{Cs}[\text{Tb}(\text{salophen})_2] \cdot 0.3\text{DMSO}$ (**2**) (Fig. 3 top, see ESI[†]).

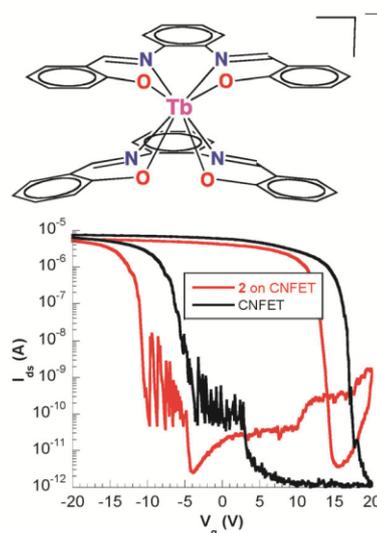


Fig. 3 A schematic view of the structure of **2** (top) and I_{ds} vs. V_g characteristics for a CNFET device before (black curve) and after (red curve) the assembly of **2**, the bias is 2 V (bottom).

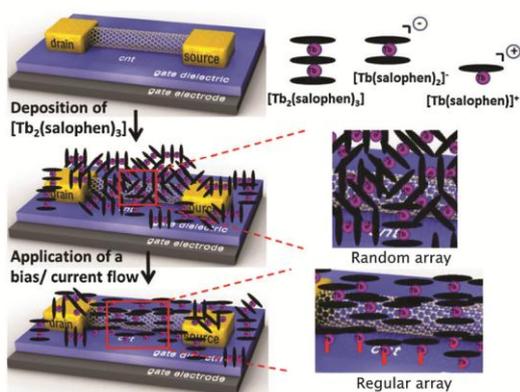


Fig. 4 A scheme of the global mechanism occurring during the deposition of the $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ complex and the application of a bias. The bonds between the $[\text{Tb}(\text{salophen})]^+$ complexes and the SiO_2 surface are symbolized by red bold lines: Tb–O.

The crystal structure of a similar complex ($\text{Ce}(\text{salophen})_2$) has already been reported.¹⁴

In order to study the characteristics of **2** when assembled on the CNFET device, the same experiment as for **1** was carried out. Complex **2** behaves exactly as **1** after the third cycle in the first experiment. The width of the hysteresis loop is conserved, V_{th} shifts to a negative gate voltage value ($\Delta V = -6.6$ V) in comparison to the bare device and more importantly the same weak ambipolar character appears (Fig. 3). All of these characteristics are direct evidence that the molecular species obtained after the third cycle in the first experiment is indeed complex **2** (compare the blue curve of Fig. 2 to the red one of Fig. 3). We have checked that the addition of the pure $\text{H}_2\text{salophen}$, salophen^{2-} or $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ on a CNFET device does not lead to the behaviour of complex **2**, which is an indirect confirmation of our hypothesis.

We have demonstrated that the application of a bias together with a negative gate voltage induces enough energy in the vicinity of the nanotube belonging to a field-effect transistor to lead to a structural modification of the rare-earth binuclear complex. This modification is driven by the stabilizing electrostatic interaction between the positively charged nanotube of the FET for negative V_g and the negative complex **2** (Fig. 4, see ESI†). We prepared the whole series of binuclear complexes with $\text{Dy}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$ and $\text{Ho}(\text{III})$. They all present exactly the same transport characteristics as **1** (Fig. S7, ESI†), which is direct evidence of the mechanism we propose, where the structure and the molecular architecture of the molecules play the main roles in the observed behaviour. Theoretical studies are needed to get a better insight into the origin of the electron transfer between **2** and the nanotube and particularly on the role of complex **1** that acts as a charge scatter modifying the charge trapping process occurring at the SWNT-dielectric interface.

We thank the CNRS, the Université Paris Sud 11 and the Ecole Polytechnique for financial support. The research described here has been also supported by Triangle de la Physique project “SECOND”, convention No 2010-42T and the ANR project MolNanoSpin: 08-NANO-P110-48.

Notes and references

‡ CCDC 883777 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/data>.

§ Prior to this experiment, it was checked that pure DCE does not change the characteristics of the device.

¶ In order to confirm that the change in the nature of the molecular species occurs at negative gate voltage, we performed the same experiment on a different device by cycling V_g only in the -20 to -8 V interval within a bias of 2 V. We indeed observed that after the first cycle, the I_{ON} value drops and is stabilized at the third cycle (Fig. S6, ESI†).

- R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. de Heer, *Science*, 2002, **297**, 787.
- K. Besteman, J. O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering and C. Dekker, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 727.
- M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel and P. H. Avouris, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1067; P. Avouris, J. Chen, M. Freitag, V. Perebeinos and J. C. Tsang, *Phys. Status Solidi B*, 2006, **243**, 3197; P. Avouris, M. Freitag and V. Perebeinos, *Nat. Photonics*, 2008, **2**, 341.
- P. Avouris, Z. H. Chen and V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.*, 2007, **2**, 605.
- C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart and J. R. Heath, *Science*, 2000, **289**, 1172; K. Bradley, M. Brimant, A. Star and G. Gruner, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 253; X. F. Guo, L. M. Huang, S. O'Brien, P. Kim and C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15045; J. Borghetti, V. Derycke, S. Lenfant, P. Chenevier, A. Filoramo, M. Goffman, D. Vuillaume and J. P. Bourgoin, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2535; L. Hu, Y. L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. F. Stoddart and G. Gruner, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 939; Y. L. Zhao, L. B. Hu, J. F. Stoddart and G. Gruner, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1910.
- J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. J. Cho and H. J. Dai, *Science*, 2000, **287**, 622.
- R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel and P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 2447; S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker, *Nature*, 1998, **393**, 49; P. Avouris, *Proceedings IEEE*, 2003, **91**, 1772.
- M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, P. L. McEuen, A. G. Rinzler and R. E. Smalley, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 10606; P. C. Collins, M. S. Arnold and P. Avouris, *Science*, 2001, **292**, 706; J. Kong, M. G. Chapline and H. J. Dai, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1384; B. L. Allen, P. D. Kichambare and A. Star, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1439; P. Bondavalli, P. Legagneux and D. Pribat, *Sens. Actuators, B*, 2009, **140**, 304.
- M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J. P. Cleuziou, M. Ruben and W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 502.
- J. P. Costes, A. Dupuis and J. P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **268**, 125.
- J. P. Costes, J. P. Laussac and F. Nicodeme, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2731.
- G. Magadur, J.-S. Lauret, G. Charron, F. Bouanis, E. Norman, V. Huc, C.-S. Cojocaru, S. Gomez-Coca, E. Ruiz and T. Mallah, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7896.
- H. Y. Chen and R. D. Archer, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5195.
- A. Terzis, D. Mentzafos and H. A. Tajmir-Riahi, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **84**, 187.

Annexe VI : Abréviations utilisées

SWNT : Single-walled Carbon Nanotube

RPE : Résonance paramagnétique Electronique

CNFET : Carbon Nanotube Field Effect Transistor

TEM : Transmission Electronic Microscopy

HFCVD : Hot Filament Chemical Vapor Deposition

AFM : Atomic Force Microscopy

PLE : Photoluminescence Excitation

IR : Infrared

NMR : Nuclear Magnetic Resonance

QD : Quantum Dot

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

MOS : Metal-Oxide Semi-conductor