

Dans le cadre de ma thèse, j'ai étudié des surfaces modifiées par des couches moléculaires photoactives selon deux configurations différentes : une « **configuration horizontale** » et une « **configuration verticale** » (Schéma 1).

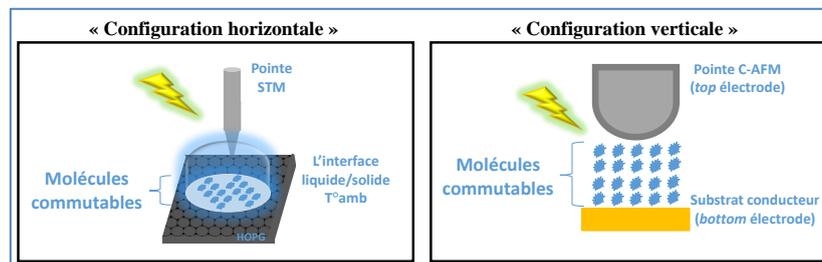


Schéma 1. Schémas représentant les deux configurations étudiées.

La première « **configuration horizontale** » concerne l'utilisation des méthodes et techniques d'assemblage et d'organisation des molécules photo-actives sur les surfaces. J'ai étudié avec le microscope à effet tunnel (STM) l'auto-assemblage et la photo-commutation des deux dérivés photochromes. Un dérivé azobenzènes (AZO) et un dérivé diaryléthènes (DAE) déposés par dépôt de goutte à l'interface liquide/solide (l/s) et à température ambiante. Les deux dérivés sont fonctionnalisés par des unités bipyridines terminales (bpy) pour donner les systèmes (**bpy-AZO-bpy**) et (**bpy-DAE-bpy**). Une observation majeure qui a été relevée montre que les structures supramoléculaires construites peuvent être contrôlées à l'aide de plusieurs stimuli extérieurs (solvant/pH et irradiation lumineuse). Ces stimuli nous offrent un contrôle de haut niveau entre plusieurs ordres moléculaires stables et une commutation réversible, en contrôlant le processus d'adsorption de chaque isomère (Figure 1).

Le système **bpy-AZO-bpy** est multifonctionnel ; les molécules peuvent basculer entre les conformations cis et trans au niveau des groupes bipyridine terminaux après protonation et entre les configurations CIS et TRANS au niveau des unités AZO centrales après l'irradiation par des photons. En conséquence, le système présente quatre états différents : cis-TRANS, trans-TRANS, cis-CIS et trans-CIS. Les quatre isomères ont été visualisés par le STM à l'interface s/l et à T°amb, ce qui donne une démonstration directe des commutations/commutateurs multifonctionnels à l'échelle moléculaire.

Le système **bpy-DAE-bpy** a permis une visualisation de la photocommutation jusqu'au niveau DOS (*Density of States*) pour la première fois par STM à l'interface l/s et à T°amb. Ceci a permis une compréhension approfondie des propriétés électroniques et topographiques du photochromisme des DAE sur les surfaces.

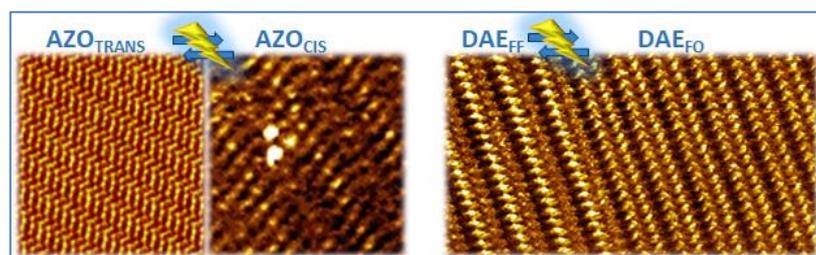


Figure 1. Schéma qui résume les résultats obtenus au cours de la « **configuration horizontale** ». Pour plus de détails, voir *Hnid et al. Nanoscale. 11, 23042–23048 (2019)*, et *Hnid et al. Nanomaterials. 12, 1318 (2022)*.

A la suite de cela, j'ai continué à utiliser des molécules photo-actives sur des surfaces mais en les positionnant cette fois dans une « **configuration verticale** » (perpendiculairement à la surface). Cela dans le but de générer de nouveaux commutateurs pouvant être utilisés dans les dispositifs métal/molécules/métal avec des couches moléculaires de $d = 3\text{nm}$ à 20nm d'épaisseur. L'épaisseur de la couche a une influence importante sur le transport d'après l'équation théorique simplifiée de Simmons ($J = J_0 e(-\beta d)$). Inférieure à environ 5nm , c'est l'effet tunnel qui prédomine et par conséquent la structure moléculaire n'a pas ou peu d'influence sur le transport. Supérieure à 20nm , c'est le transfert de charge inter-chaine qui a un impact provoquant une activation thermique. C'est donc entre ces valeurs que les conditions sont « idéales » : le transfert est rapide, permettant une signature moléculaire plus forte sur le transport, et il n'y a pas

d'activation thermique. De plus, le contrôle des épaisseurs va permettre le contrôle de régime de transport et l'études des propriétés physiques dans les jonctions moléculaires.

Dans une **première partie**, j'ai greffé un dérivé de DAE par la réduction de sel de diazonium sur des électrodes d'or, et j'ai ensuite utilisé le microscope à force atomique à pointe conductrice (C-AFM) afin de compléter les jonctions. Des jonctions formées par $\text{DAE}_{d < 5\text{nm}}$ (*i.e.* régime tunnel) ont données des rapports ON/OFF de courant de 2-3, alors que des jonctions formées par $\text{DAE}_{d > 5\text{nm}}$ (*i.e.* régime *hopping*) ont données des rapports ON/OFF de 200-400 (**Figure 2.A**). Les résultats de cette partie montrent que la réduction de sel de diazonium en combinaison avec la technique C-AFM peut créer des opportunités pour étudier le processus de photo-commutation à l'échelle nanométrique. En particulier dans le régime de transport *hopping* qui est le moins exploré pour ce type de système.

Dans une **deuxième partie**, j'ai continué le travail dans le régime *hopping*, et donc la construction des films plus longs afin de tenter une amélioration du ratio ON/OFF. La méthode Layer by layer (*LbL*) a été utilisée pour le dépôt des couches à base de DAE avec des épaisseurs variées. Les JMs obtenues ont montré des propriétés multifonctionnelles combinant la rectification et la photocommutation. De plus, le contrôle des épaisseurs a permis de tracer la courbe $\ln(J) = f(d)$ nommée « β -plot » et donc la détermination du facteur d'atténuation β (**Figure 2.B**). L'élément fort résultant de cette partie est la possibilité de contrôler finement le régime de transport de charge (*tunneling vs. hopping*) et par conséquent le paramètre $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ avec l'épaisseur du film.

Dans une **troisième partie**, j'ai tenté d'améliorer davantage le rapport de la conductance. Mais cette fois en utilisant un film moléculaire bi-composant (deux molécules greffées successivement l'une après l'autre). J'ai étudié donc le transport dans des jonctions moléculaires bi-composantes constituées de deux molécules différentes (DAE et BTB). De nouvelles fonctions électroniques combinant la photo-rectification et la photo-commutation sont observées (**Figure 2.C**). En plus, des rapports ON/OFF supérieurs à 10 000 ont été obtenus de manière reproductible pour la jonction $(\text{DAE}/\text{BTB})_{9\text{nm}}$. Les rapports ont été donc davantage améliorés (*vs.* $\text{DAE}_{9\text{nm}}$) *i.e.* deux jonctions de même épaisseur *i.e.* même régime de transport. Cette structure bi-composante fournit une façon originale de fabriquer des systèmes de commutation et permet d'atteindre des rapports ON/OFF très élevés, et rarement si ce n'est jamais observé avant ce travail, dans des dispositifs à base de photochromes. Les jonctions bi-composantes peuvent former la base d'une nouvelle classe de commutateurs moléculaires multifonctionnels à haute performance.

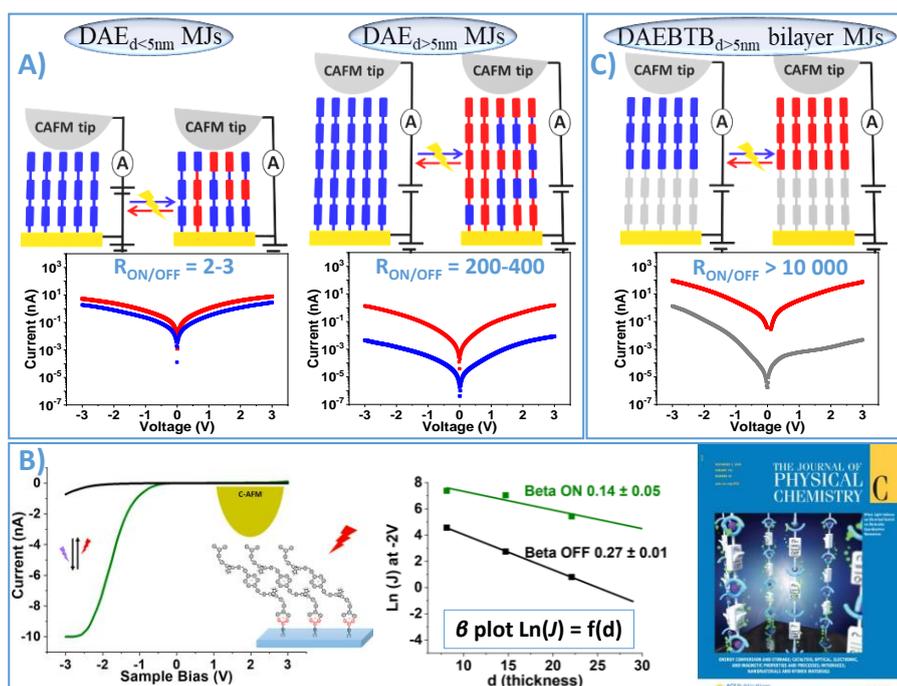


Figure 2. Schémas qui résument les résultats obtenus au cours des trois parties de la « configuration verticale ». Pour plus de détails, voir *Hnid et al. J. Am. Chem. Soc. 142, 7732-7736 (2020)*, *Hnid et al. J. Phys. Chem. C. 124, 48, 26304-26309 (2020)* et *Hnid et al. Nano Lett. 21, 18, 7555-7560 (2021)*.