

L'électrochimie pour les nanosciences

Contacts atomiques et jonctions moléculaires

Jalal Ghilane

Résumé Cet article décrit l'utilisation de l'électrochimie dans le domaine des nanosciences, et plus précisément l'étude des systèmes ultimes constitués de quelques atomes métalliques ou molécules connectés entre deux électrodes. Ce travail est basé sur l'utilisation du microscope électrochimique (SECM) qui permet de fabriquer et d'étudier des systèmes stables, à l'échelle moléculaire ou atomique, dont on puisse contrôler les propriétés. Des contacts atomiques de cuivre par méthode électrochimique ont ainsi été réalisés. Ces expériences ont été adaptées au montage SECM, d'abord dans une configuration à deux, puis à quatre électrodes, qui a également permis de fabriquer des contacts atomiques de cuivre stables, présentant l'avantage d'être électrochimiquement commutables. De la même manière, des jonctions moléculaires à base de polymères conducteurs ont été réalisées. Les résultats obtenus montrent la possibilité de fabriquer des jonctions de polymère conducteur dont la conductance est contrôlée par un nombre limité d'oligomères.

Mots-clés **Microscope électrochimique SECM, électrochimie, microélectrode, jonction moléculaire, polymère conducteur, contact atomique.**

Abstract **Electrochemistry for nanosciences: atomic contacts and molecular junctions**
This work concerns the use of scanning electrochemical microscopy (SECM) for electrochemistry on the nanometer scale, in order to fabricate and study stable systems with controllable properties on the molecular or atomic scale. Copper atomic contacts were thus fabricated by a self-terminated electrochemical method. Those experiments have been successfully adapted to the SECM configuration, which enable to make stable atomic contacts that can be switched electrochemically. Moreover, conducting polymer junctions *via* SECM were fabricated. According to conductance values in nanoSimens range, stable nanojunctions which can be switched electrochemically have been obtained. Such behavior has been attributed to the formation of metal/polymer/oligomer/metal junctions, where few oligomers strands control the transport properties.

Keywords **Scanning electrochemical microscopy (SECM), electrochemistry, microelectrode, molecular junction, conducting polymer, atomic contact.**

L'augmentation de l'activité dans les divers domaines scientifiques et technologiques à l'échelle nanométrique est motivée par la nécessité de plus en plus importante de miniaturiser les dispositifs. Le domaine de l'électronique classique a évolué jusqu'à maintenant en suivant la conjecture de Moore dans la miniaturisation des circuits conventionnels en silicium [1]. Cependant, ce développement est en train de toucher à ses limites physiques et industrielles [2]. En effet, de nouveaux problèmes apparaissent avec la diminution extrême des tailles de grille des transistors actuels (32 nm), tels que la fluctuation du dopage des semi-conducteurs utilisés, l'apparition de courant tunnel, la difficulté de contrôler l'épaisseur des électrodes (quelques angströms pour les dispositifs les plus petits), mais aussi l'apparition d'effets quantiques sur la conductance. Des recherches sont alors nécessaires, d'une part pour comprendre et maîtriser les propriétés de transport électronique des systèmes atteignant des tailles nanométriques, voire atomiques, et d'autre part pour développer des technologies alternatives.

Dans le domaine des nanosciences, deux études complémentaires basées sur la connexion entre deux réservoirs

d'électrons (électrodes) par un atome métallique ou une molécule ont suscité un très grand intérêt. Le premier a pour objectif la formation de nanofils métalliques dont la conductance est gouvernée par un nombre limité d'atomes, voir un seul atome. Dans ce cas, l'appellation contact atomique métallique ou nanofils métalliques présentant une quantification de la conductance est généralement utilisée. Lorsque ce sont des molécules qui sont introduites entre deux électrodes pour établir le contact, on parle de jonction moléculaire.

Le concept de base commun à la fabrication des jonctions moléculaires et des contacts atomiques est relativement simple : il s'agit de créer un interstice de taille nanométrique, entre deux électrodes, dans lequel une ou plusieurs molécules ou atomes métalliques peuvent être piégés. De ce point de vue simplifié, l'objectif est d'établir des jonctions stables de quelques molécules ou atomes, voire d'une molécule ou d'un atome unique, et d'autre part d'étudier les propriétés de transport de ces systèmes. Afin de réaliser ce type d'études sur des systèmes ultimes, diverses techniques ont été mises en œuvre [3-4], qui peuvent être classées en deux catégories : méthodes mécaniques et méthodes électrochimiques.

Les méthodes dites mécaniques sont basées principalement sur l'utilisation de techniques de microscopie à champ proche telles que le microscope à effet tunnel (STM) et le dispositif de jonction à cassure par mécanisme de flexion à trois points [5-6]. Le principe est de rapprocher deux électrodes métalliques au moyen de moteurs piézo-électriques jusqu'au contact, puis de les rétracter jusqu'à rupture du contact. La conductance est enregistrée en fonction de l'éloignement des électrodes. En absence de molécules, des contacts atomiques sont formés ; en revanche, en présence de molécules, des jonctions moléculaires sont fabriquées.

Les méthodes électrochimiques sont basées sur des processus d'oxydoréduction, opérant dans l'interstice entre deux électrodes, et plus précisément des processus de dépôt-dissolution des atomes métalliques ou de déposition de molécules [7].

Par la suite, l'élaboration et l'étude de propriétés de transport de nanofils métalliques, avec quantification de la conductance, ainsi que des jonctions moléculaires par voie électrochimique seront développées.

Les contacts atomiques métalliques

En 1957, Landauer introduit de manière théorique le concept de quantification de la conductance. L'apparition d'effets quantiques sur le transport électronique dans les fils métalliques est observée à deux conditions :

- La longueur du fil doit être inférieure au libre parcours moyen de l'électron, c'est-à-dire la distance moyenne que parcourt un électron entre deux collisions (une trentaine de nanomètres pour le cuivre à température ambiante). Le transport électronique devient alors balistique, autrement dit sans collision le long du fil.
- Lorsque le diamètre du fil est comparable à la longueur d'onde de l'électron au niveau de Fermi, le phénomène de quantification de la conductance apparaît.

La conductance d'un nanofil répondant à ces conditions de transport balistique et de quantification est décrite par la formule de Landauer [8] :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^N T_i$$

où e est la charge de l'électron, h la constante de Planck, T_i la probabilité de transmission du flux d'électrons à travers les atomes formant le contact, et N le nombre de canaux de conduction des électrons que possèdent les atomes formant le contact.

En présence d'une tension électrique appliquée entre les électrodes, le flux d'électrons est fonction du nombre de canaux disponibles et de l'efficacité de chacun d'eux. Cette efficacité est caractérisée par la probabilité de transmission T_i de chaque canal. Dans le cas idéal, la probabilité de transmission est égale à 1, et l'expression de la conductance se simplifie alors en :

$$G = n N_{C/A} G_0$$

avec G_0 le quantum de conductance ($G_0 = 2 e^2/h = 77,5 \mu S$), n le nombre d'atomes formant le contact et $N_{C/A}$ le nombre de canaux de conduction par atome.

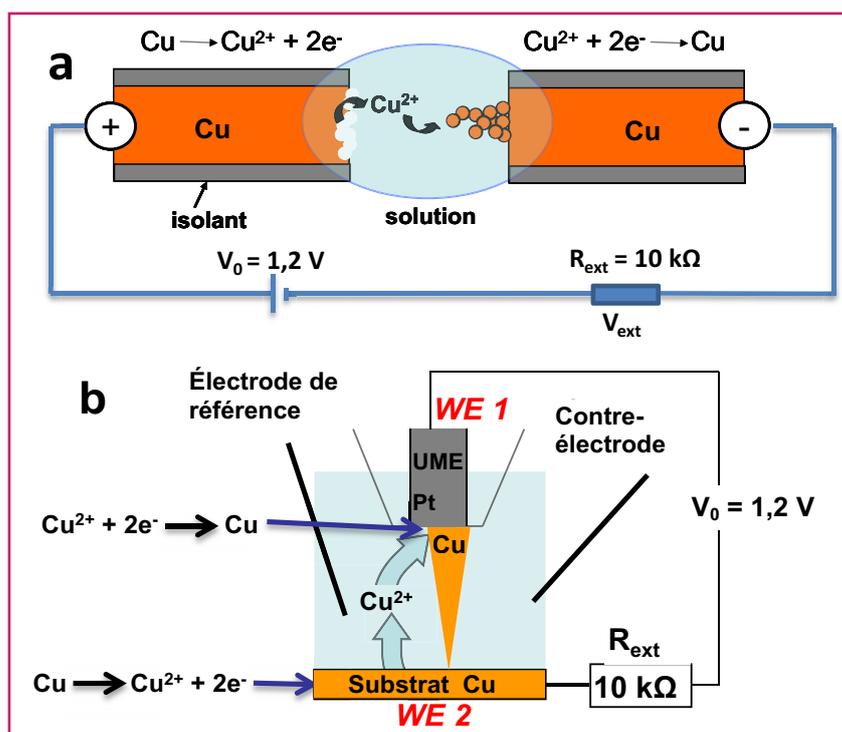


Figure 1 - Schéma du montage pour la fabrication de contacts atomiques de cuivre : à base de deux électrodes (a), à base de quatre électrodes en configuration SECM (b). UME : ultramicroélectrode ; WE : électrode de travail.

D'après [9], © 2012 Elsevier, avec autorisation.

Ainsi en connaissant le nombre de canaux de conduction pour un atome, il est possible de déterminer le nombre d'atomes formant le contact. Les atomes d'argent, d'or ou de cuivre possèdent un seul canal de conduction ($N_{C/A} = 1$). Dans le cas idéal où $T_i = 1$, lorsque les électrodes sont connectées l'une à l'autre par un seul atome, la valeur de la conductance est alors $G = 1 G_0$.

Dans un premier temps, des contacts atomiques de cuivre sont fabriqués suivant la méthode électrochimique auto-terminée avec un montage de base très simple (figure 1a), et un montage à base de microscope électrochimique à balayage (SECM) (figure 1b) [9]. L'avantage du montage SECM réside d'une part dans l'utilisation d'une configuration à quatre électrodes permettant de contrôler indépendamment le potentiel de chacune des électrodes, et d'autre part dans la création d'un contact atomique électrochimiquement commutable [10].

Le principe de fonctionnement pour les deux montages est le même. Deux électrodes anode et cathode sont séparées d'un gap micrométrique et un pico-ampèremètre est branché en série afin d'observer l'évolution du courant dans le circuit et de pouvoir suivre la formation du contact. L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes (1,2 V) génère des réactions électrochimiques. Ainsi, les atomes métalliques sont oxydés à l'anode et passent dans la solution sous forme d'ions, qui sont alors réduits à la cathode. Une fois le contact entre les deux électrodes établi, le processus électrochimique s'arrête grâce à la résistance externe. En effet, l'introduction d'une résistance externe (R_{ext}) branchée en série permettra la diminution automatique du potentiel appliqué dans le gap entre les électrodes grâce à la création d'un pont diviseur de tension. Quand la résistance dans le gap devient largement inférieure à R_{ext} , la quasi-totalité de la tension délivrée par le générateur est appliquée aux bornes de la résistance externe et les réactions électrochimiques s'arrêtent [8]. La figure 2 montre la variation de la

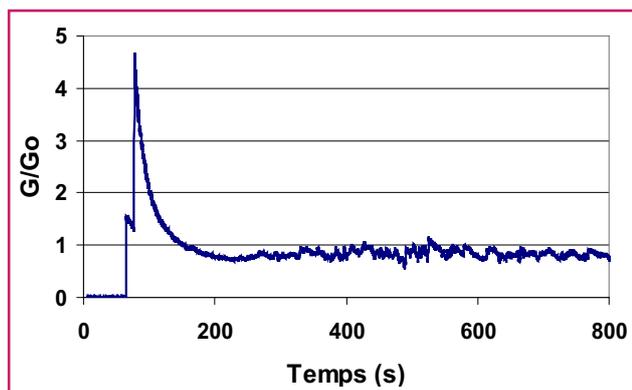


Figure 2 - Courbe de conductance pour un contact de cuivre dans l'eau pure, avec $R_{\text{ext}} = 10 \text{ k}\Omega$ et $V_0 = 1,2 \text{ V}$.

conductance normalisée par rapport au quantum de conductance G_0 en fonction du temps pour un contact de cuivre formé dans l'eau.

Pour $t < 70 \text{ s}$, la conductance est nulle car le contact n'a pas encore été formé. Après ce temps, correspondant au processus électrochimique de croissance, la connexion a lieu et se traduit par un saut de conductance. La conductance se stabilise à une valeur proche de $1 G_0$ et reste relativement stable pendant au moins 600 secondes. À ce stade, la conductance du fil est contrôlée par un seul atome de cuivre. Ce résultat a été vérifié en réalisant des caractéristiques $I(V)$ montrant un comportement ohmique avec une pente de $1 G_0$ [9-10].

Par la suite, nous avons étudié l'effet de l'ajout de molécules sur la conductance du contact atomique. Différents types de tensioactifs ont été ajoutés : anionique (SDS), cationique (HDTAB) et neutre (Triton). La *figure 3* résume les résultats obtenus.

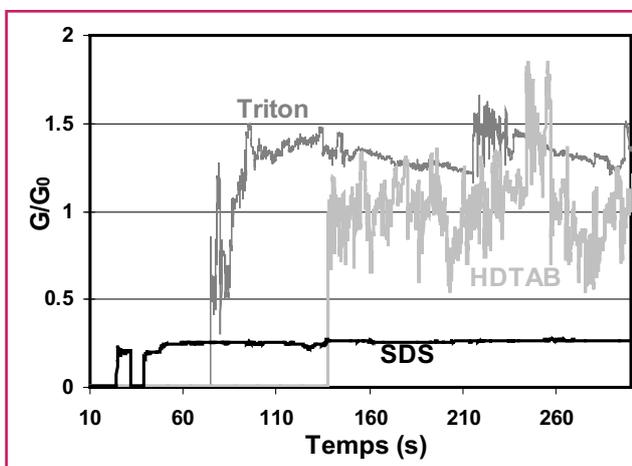


Figure 3 - Courbes de conductance des contacts atomiques de cuivre fabriqués dans des solutions de HDTAB $0,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en gris clair), de Triton-X405 $0,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en gris foncé), et de SDS $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en noir).

D'après [10], © 2011 American Chemical Society, avec autorisation.

Brièvement, sur les trois types de tensioactifs utilisés (anionique, cationique et neutre), les tensioactifs cationiques et neutres n'ont pas donné de résultats vraiment spécifiques qui permettent de les discerner, quelle que soit leur concentration. En effet, la valeur de la conductance reste autour de $1 G_0$, indiquant l'absence ou la faible interaction de ces tensioactifs vis-à-vis du contact atomique. En revanche, dans le cas du tensioactif anionique (SDS), un comportement spécifique

apparaît pour des concentrations inférieures à sa concentration micellaire critique. Des valeurs de conductance étonnamment faibles sont enregistrées, de l'ordre de $0,2 G_0$, suggérant une très forte adsorption des molécules de SDS sur le contact atomique. En effet, dans le cas d'adsorption de molécules sur le contact atomique, le facteur de transmission est inférieur à 1, engendrant des valeurs de conductance inférieures à 1. Cette sélectivité de la reconnaissance des tensioactifs avec des contacts atomiques de cuivre est certainement due à l'interaction privilégiée des têtes anioniques des molécules de SDS avec les cations de cuivre. Ces observations ont été confirmées par l'établissement d'histogrammes basés sur les valeurs de conductances obtenues pour une certaine d'expériences et par la réalisation de courbes $I(V)$ [10].

Élaboration et étude de jonctions moléculaires par SECM

Durant les quinze dernières années, des recherches variées ont été menées dans le domaine de l'électronique moléculaire qui désigne, comme son nom l'indique, l'emploi de molécules ou d'assemblages moléculaires pour la fabrication de composants électroniques, actifs ou passifs [11]. Depuis les travaux pionniers d'Aviram et Ratner en 1974, proposant l'emploi d'une molécule organique unique entre deux électrodes pour la fabrication d'une diode, l'attention portée à l'électronique moléculaire a connu une croissance considérable [12].

En principe, concevoir des circuits entièrement faits de molécules et d'assemblages moléculaires permettrait de créer des systèmes des millions de fois plus denses que les circuits intégrés conventionnels en silicium. Cependant, la miniaturisation des dispositifs pose de nombreux défis, tant sur le plan de la compréhension fondamentale des phénomènes de transport électronique que sur le plan technique. En effet, décroître la taille des composants et des circuits n'est pas le seul défi à relever. La rapidité d'opération, la fiabilité, la stabilité du système, sa consommation d'énergie, et bien sûr les coûts de production, sont également des aspects essentiels à considérer pour le développement de cette technologie. Déterminer les variables clés qui influent sur les caractéristiques du transport électronique au travers de ces jonctions moléculaires, et parvenir à les contrôler et à les manipuler, permettrait l'élaboration de toutes sortes de composants nécessaires à l'électronique, tels les transistors, les diodes, etc. [13]. De nombreuses études récentes portent ainsi sur la fabrication de jonctions moléculaires, suivant diverses méthodes, et sur les propriétés de transport électronique au travers de ces jonctions [14-16].

Le concept de base pour fabriquer des jonctions moléculaires consiste à insérer une ou plusieurs molécules dans un interstice de taille moléculaire entre deux électrodes. Par la suite, le courant passant au travers de cette jonction est mesuré en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes. Une troisième électrode jouant le rôle de grille, comme dans un transistor, peut éventuellement être employée pour faire varier les niveaux d'énergie de la molécule et ainsi moduler sa conductivité.

Nous avons ainsi utilisé le microscope électrochimique à balayage (SECM) comme configuration de base pour connecter deux électrodes avec des molécules organiques. Le SECM permet de positionner deux électrodes en vis-à-vis, séparées d'une distance de l'ordre du μm ou une centaine de nm [17-18]. À partir de cette configuration, le gap séparant les deux électrodes a été comblé par un polymère conducteur et

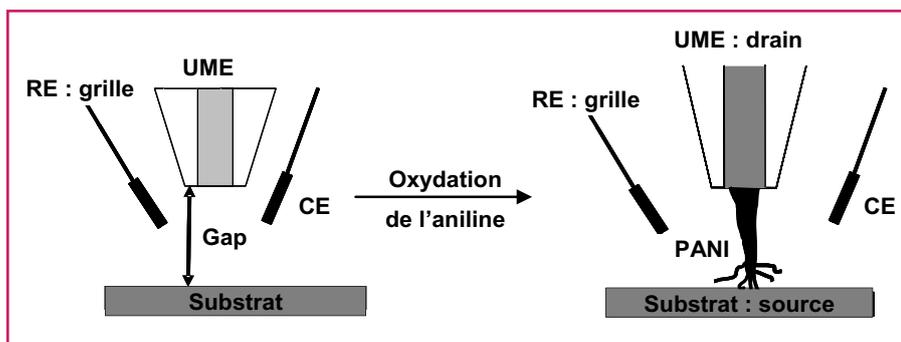


Figure 4 - Schéma montrant le principe de formation de jonction métal-polymère-métal à partir d'une configuration SECM.

PANI : polyaniline, UME : ultramicroélectrode.

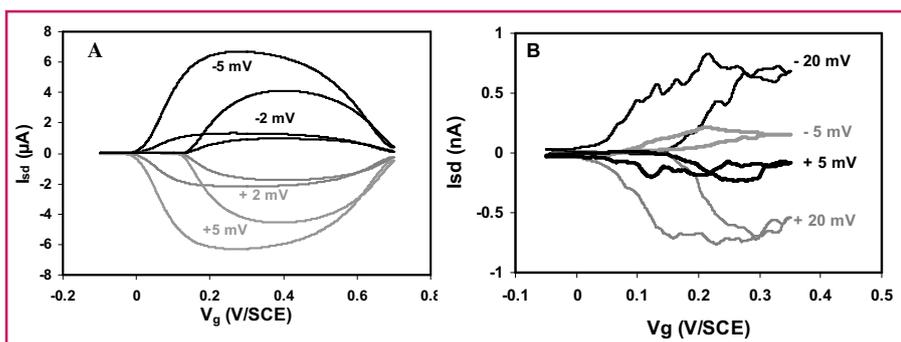


Figure 5 - Variation du courant de transport de charge de la jonction de polyaniline avec différents biais : A) macrojonction, B) nanojonction.

D'après [19], © 2011 American Chemical Society, avec autorisation.

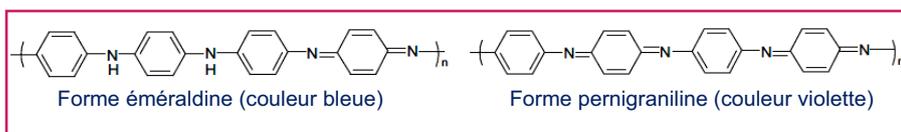


Figure 6 - Les différentes formes de la PANI : éméraldine et pernigraniline.

les propriétés de la jonction métal-polymère-métal ont été étudiées [19]. La *figure 4* illustre la procédure d'obtention de contact entre deux électrodes par le polymère en configuration SECM.

Les jonctions obtenues ont par la suite été caractérisées par des mesures électrochimiques. Cette caractérisation est similaire à celle utilisée dans le cadre des transistors à effet de champs qui consiste à suivre l'évolution du courant qui passe entre les deux électrodes *via* le polymère en fonction de la différence de potentiel entre les deux électrodes (source et drain). La *figure 5* résume les résultats obtenus pour une jonction de polyaniline.

Sur la *figure 5A*, le courant commence à augmenter vers 0,15 V. Ce potentiel correspond au pic d'oxydation de la polyaniline (PANI), qui passe à l'état oxydé sous la forme éméraldine conductrice. Pour une différence de potentiel entre les deux électrodes de 5 mV, le courant atteint alors un maximum de 4 µA à 0,4 V. Au-delà de ce potentiel, le courant diminue et retombe à 0 vers 0,7 V car la PANI est oxydée davantage, passant à la forme pernigraniline isolante (*figure 6*).

Sur le cycle retour, le courant augmente de nouveau jusqu'à un maximum de 7 µA environ vers 0,2 V, puis chute de nouveau rapidement et s'annule à 0 V, potentiel du pic de réduction de la PANI. Il apparaît que les augmentations et diminutions de courant correspondent directement à des

augmentations et diminutions de la conductance de la jonction de PANI, qui sont liées à son état d'oxydation. L'hystérésis observée entre la courbe aller et retour est due aux relaxations structurales de la PANI au cours du cycle d'oxydation-réduction. À partir de la courbe présentée, il est possible d'estimer la conductance de la jonction de polymère créée à l'état conducteur qui est d'environ 10^{-3} S. Sur la courbe présentée *figure 5A*, le comportement de la jonction de PANI est parfaitement réversible lorsque la polarité de la jonction est inversée. Pour un biais positif, les électrons circulent donc de la pointe vers le substrat ; en revanche, pour un biais négatif, le courant circule dans le sens inverse avec la même intensité, en présentant la même hystérésis. Les courbes obtenues pour la même valeur de biais mais de signe opposé sont parfaitement symétriques. De plus, la jonction montre une grande stabilité sur toute la durée de l'expérience malgré l'application répétée de différents potentiels. Ces premiers résultats démontrent la possibilité d'utiliser le SECM comme configuration de départ pour fabriquer des jonctions de polymère conducteur électrochimiquement commutables présentant une grande stabilité dans le temps, et ce malgré des processus d'oxydation et de réduction répétés. La conductance maximale estimée à 10^{-3} S à 0,4 V indique que plusieurs brins de PANI connectent la pointe au substrat, et que la jonction formée est considérée comme macroscopique.

La *figure 5B* montre la réponse d'une nanojonction de PANI fabriquée entre deux électrodes. La courbe obtenue a la même allure que celle présentée sur la *figure 5A*.

De plus, une dépendance du courant qui passe à travers la jonction en fonction du biais appliqué a été enregistrée. La seule différence réside dans l'intensité du courant qui traverse la jonction de PANI. En effet, dans ce dernier cas, un courant mille fois plus petit est observé. De ce fait, la conductance de la jonction de PANI à l'état oxydé est de l'ordre de 40 nS. Dans la littérature, il a été montré que la conductance d'un brin d'aniline, heptamère de l'aniline, est de 5 nS. En prenant en compte ces résultats, la conductance de 40 nS qui a été calculée pour les jonctions formées par le SECM pourrait être due à seulement une dizaine de brins d'oligoaniline qui connectent le substrat, et qui contrôleraient le transport de charge au travers de la jonction toute entière. Ces résultats ont été confirmés par la réalisation de courbes $I(V)$.

Ces études montrent la possibilité de fabriquer et de caractériser des jonctions métal-oligomère-métal par SECM tout en utilisant un gap initial de quelques µm. Un des avantages de fabrication de jonctions métal-molécules-métal par SECM par rapport aux méthodes classiques comme le STM réside dans la simplicité de l'expérience, dans le fait de s'affranchir de la formation d'un gap de la taille de la molécule à étudier (~ nm), et dans la grande stabilité de la jonction, permettant ainsi d'établir différentes mesures de conductance.

Par la suite de ces travaux, des jonctions de polymère conducteur entre deux ultramicroélectrodes (UME)

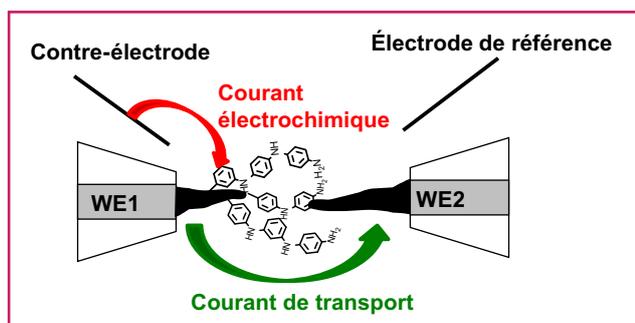


Figure 7 - Formation de jonction de PANI en configuration SECM avec deux ultramicroélectrodes en vis-à-vis.

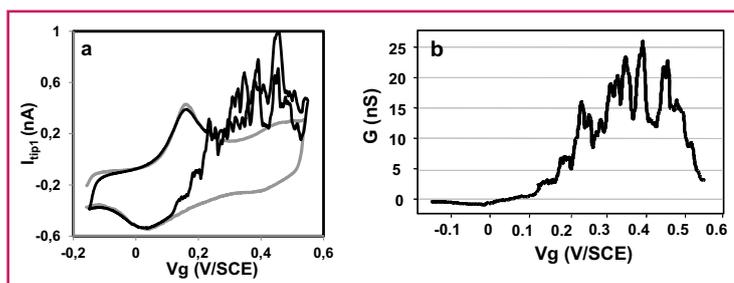


Figure 8 - (a) En noir, courant à la pointe en fonction du potentiel lorsque la jonction de PANI est connectée et soumise à un biais de 20 mV ; en gris, courant à la pointe lorsque la jonction est à 0 mV de biais ; (b) courbe de conductance en fonction du potentiel.

D'après [20], © 2013 American Chemical Society, avec autorisation.

positionnées en vis-à-vis ont été réalisées (figure 7). Cette étude a permis de confirmer que des résultats similaires à ceux obtenus précédemment sont reproduits malgré le changement de configuration. D'autre part, l'utilisation d'une UME en tant que substrat est également un moyen de réduire la surface active du substrat et ainsi limiter tout débordement du polymère conducteur sur le substrat, favorisant l'obtention plus systématique de nanojonctions [20].

Cette configuration a permis d'obtenir des jonctions de polyaniline dont la conductance, qui avoisine 20 nS, est contrôlée par une dizaine de brins d'oligoaniline. Un résultat marquant de cette étude est la possibilité d'observer pour la première fois sur la même expérience le transfert d'électrons correspondant au dopage du polymère et le transport d'électrons à travers la jonction. En effet, la figure 8a montre que pour des potentiels entre -0,15 et 0,25 V/ECS, le signal observé correspond au signal électrochimique de la PANI. Ceci est mis en évidence par la juxtaposition de la courbe noire et de la courbe grise, correspondant à la réponse de la PANI avant contact. Cependant, passé le pic d'oxydation, la courbe s'écarte du signal de PANI initial et des fluctuations du courant apparaissent. Lors du balayage retour, à des potentiels proches de 0 V/ECS, juste avant le pic de réduction de la PANI, les fluctuations observées disparaissent et le voltammogramme correspond de nouveau au signal caractéristique de la PANI. Ces fluctuations semblent s'ajouter à la réponse électrochimique de la PANI initialement observée à la pointe. La soustraction de ces deux courbes permet de rendre compte, uniquement, du courant de transport traversant la jonction de PANI. Sur la figure 8b, on peut distinguer des marches de conductance de valeurs multiples d'environ 5 nS, et la conductance atteint un maximum de 20 nS. Il est à noter que les jonctions obtenues présentent une grande stabilité, permettant ainsi de réaliser plusieurs caractérisations électrochimiques.

De ce fait, une étude de cette jonction en fonction de la vitesse de balayage et du biais appliqué a été réalisée. Cela a permis de montrer que le courant électrochimique, transfert d'électrons, varie exclusivement en fonction de la vitesse de balayage ; par contre, le courant traversant la jonction, transport d'électrons, est indépendant de la vitesse de balayage et varie linéairement en fonction du biais appliqué. Enfin, des jonctions dont la conductance est contrôlée par un seul brin d'oligoaniline ont été obtenues. L'ensemble de ces résultats a montré qu'il est possible de fabriquer des contacts atomiques à un atome, ainsi que des jonctions moléculaires permettant d'étudier les propriétés de quelques molécules, voire d'une molécule unique. Quelques expériences ont même permis la commutation de ces jonctions moléculaires entre deux états de conductivités distinctes. Les mécanismes de transport particuliers de ces systèmes à l'échelle atomique et moléculaire sont ainsi de mieux en mieux compris et exploités, ce qui ouvre la voie à leur utilisation dans le domaine de l'électronique moléculaire et des mémoires atomiques.

Références

- [1] Moore G., Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, **1965**, 38, p. 114.
- [2] Packan P.A., Pushing the limits, *Science*, **1999**, 285, p. 2079.
- [3] Xu B., Tao N.J., Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions, *Science*, **2003**, 301, p. 1221.
- [4] Akkerman H.B., de Boer B., Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2008**, 20, p. 013001.
- [5] Moreland J., Ekin J.W., Electron tunneling experiments using Nb-Sn "break" junctions, *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, p. 3888.
- [6] He H., Tao N.J., Electrochemical fabrication of metal nanowires, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, **1998**.
- [7] Boussaad S., Tao N.J., Atom-size contacts and gaps between electrodes fabricated with a self-terminated electrochemical method, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, p. 2398.
- [8] Ghilane J., Lacroix J.-C., Atomic sized metallic point contacts: fabrication methods and characteristics of quantized conductance, *Applied Surface Chemistry of Nanomaterials*, M.M. Chehimi, J. Pinson (eds), Nova Publisher, **2013**.
- [9] Janin M., Ghilane J., Lacroix J.-C., Scanning electrochemical microscopy for the fabrication of copper nanowires: atomic contacts with quantized conductance, and molecular adsorption effect, *Electrochim. Acta*, **2012**, 83, p. 7.
- [10] Janin M., Ghilane J., Randriamahazaka H., Lacroix J.-C., Formation of metallic nanowires via electrochemistry in aqueous surfactant media, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 549.
- [11] Petty M.C., *Molecular Electronics: From Principles to Practice*, John Wiley and Sons, **2007**.
- [12] Aviram A., Ratner M.A., Molecular rectifiers, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, p. 277.
- [13] Lindsay S., Molecular wires and devices: advances and issues, *Faraday Discuss.*, **2006**, 131, p. 403.
- [14] Salomon A., Cahen D., Lindsay S., Tomfohr J., Engelkes V.B., Frisbie C.D., Comparison of electronic transport measurements on organic molecules, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, p. 1881.
- [15] Lindsay S.M., Ratner M.A., Molecular transport junctions: clearing mists, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, p. 23.
- [16] Kwok K.S., Ellenbogen J.C., Moletronics: future electronics, *Mater. Today*, **2002**, 5, p. 28.
- [17] Bard A.J., Mirkin M.V., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, **2001**.
- [18] Griveau S., Kanoufi F., Imageries électrochimiques et surfaces fonctionnelles, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 51.
- [19] Janin M., Ghilane J., Randriamahazaka H., Lacroix J.-C., Electrochemical fabrication of highly stable redox-active nanojunctions, *Anal. Chem.*, **2011**, 83, p. 9709.
- [20] Janin M., Ghilane J., Lacroix J.-C., When electron transfer meets electron transport in redox-active molecular nanojunctions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 2108.



Jalal Ghilane

est chargé de recherche au CNRS au laboratoire ITODYS, Université Paris 7*.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2014.

* ITODYS (Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes), Université Paris 7, UMR CNRS 7086, Université Sorbonne Paris Cité, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean Antoine de Baïf, F-75205 Paris.
Courriel : jalal.ghilane@univ-paris-diderot.fr