

Contrôle de la croissance et des propriétés des matériaux organiques sur surface

Résumé Cet article décrit succinctement les travaux de recherche effectués au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) dans le domaine des nanotechnologies en soulignant l'apport des phénomènes de surface dans l'élaboration contrôlée de matériaux organiques.

Mots-clés Interactions, molécules, surface, géométrie, arrangement, croissance.

Abstract Control of growth and properties of organic materials

This article describes briefly the research work carried out at the Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) in the field of nanotechnology, highlighting the contribution of surface phenomena in the controlled elaboration of organic materials.

Keywords Interactions, molecules, surface, geometry, arrangement, growing.

Les travaux pionniers de Jean-Marie Lehn portant sur les processus d'auto-assemblage ont permis de développer dans les années 1980 le concept d'auto-assemblage moléculaire [1]. Initialement basé sur les mécanismes de reconnaissance moléculaire permettant de recréer synthétiquement des phénomènes biologiques fondamentaux complexes, ce concept est de nos jours très répandu en science, notamment dans le domaine de l'électronique organique qui repose sur l'utilisation des propriétés intrinsèques des molécules. On assiste ainsi, depuis le début des années 1990, au développement exponentiel de la recherche appliquée de composants optoélectroniques organiques tels que les transistors à effet de champ, les cellules photovoltaïques ou les diodes électroluminescentes. Dans la majorité des cas, le contrôle des propriétés et des performances des dispositifs est intimement lié à l'arrangement des molécules organiques dans des couches minces utilisant différents mécanismes d'auto-assemblage moléculaire fondés sur des interactions de faibles énergies. La compréhension et la maîtrise de ces interactions (inter- ou intramoléculaires) favorisant l'arrangement moléculaire sur des surfaces conductrices ou isolantes sont d'un intérêt crucial car elles ouvrent la voie à l'émergence de nouveaux phénomènes et propriétés en surface.

L'accroissement de ces connaissances n'a pu se faire sans le développement en parallèle de nouvelles techniques de microscopie à champ proche telles que l'AFM (microscopie à force atomique) et la STM (microscopie à effet tunnel), permettant de manipuler et d'imager individuellement les atomes et les molécules. Néanmoins, malgré les efforts investis, la prédiction des propriétés d'auto-assemblage des molécules et leur comportement à l'échelle nanométrique reste problématique, notamment dans l'élaboration de systèmes 2D et 3D. L'orientation moléculaire est également un paramètre déterminant car elle est fortement influencée par la cristallinité et la nanostructuration des surfaces ainsi que par les modes d'interaction molécule-surface (physisorption et/ou chimisorption).

C'est dans ce contexte qu'une partie des activités du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) est orientée vers l'élaboration et la caractérisation à l'échelle nanométrique de monocouches organiques fonctionnelles novatrices pouvant être utilisées à terme dans le domaine de l'optoélectronique organique. Pour atteindre ces objectifs, diverses approches ascendantes (ou « bottom-up » par

opposition à une approche descendante ou « top-down ») en ultraviolet ou en solution sont utilisées pour contrôler et élaborer des surfaces organisées basées principalement sur l'utilisation de molécules ou de structures π -conjuguées (chromophores, oligomères, polymères).

Matériaux pour l'électronique

Parallèlement aux progrès réalisés dans le domaine de la miniaturisation des circuits intégrés, on assiste depuis les deux dernières décennies à une intensification de l'effort de recherche portant d'une part sur la conception de nouvelles structures π -conjuguées, et d'autre part sur le contrôle (à l'état solide et/ou sur des surfaces) de l'organisation de ces dernières. De telles structures, bien organisées, peuvent être rencontrées dans de nombreux systèmes biologiques, par exemple dans la rétine avec les photorécepteurs responsables du mécanisme de vision de la couleur [2], ou ceux trouvés dans le complexe qui collecte la lumière dans le processus de la photosynthèse [3].

Parmi les approches ascendantes couramment utilisées à cette fin, les monocouches auto-assemblées (« self assembled monolayer », SAM) constituent une méthode de choix en solution pour obtenir un film mince 2D très dense et ordonné, solidement ancré aux surfaces et qui ne nécessite ni instrumentation coûteuse et sophistiquée, ni préparation des échantillons par une main-d'œuvre experte. L'homogénéité, la compacité, l'arrangement supramoléculaire et la stabilité de ces monocouches sont sous le contrôle de plusieurs paramètres structuraux comprenant entre autres la nature des groupes de tête et d'ancrage, la longueur de la chaîne, les propriétés de surface ou encore les interactions de van der Waals intermoléculaires dans le plan de la couche. À cet effet, une série de chromophores push-pull (molécule donneur-système π -accepteur, D- π -A) a été déposée de manière efficace sur des surfaces d'or (*figure 1*) avec un contrôle de l'orientation de leur dipôle grâce au greffage covalent de ces derniers sur la surface par une liaison Au-S [4]. En outre, l'influence de la longueur de la chaîne dans cette série de molécules a été étudiée, démontrant clairement son impact sur l'organisation, la compacité et la stabilité de la monocouche formée.

Les caractéristiques électriques *I-V* de ces SAM (*figure 1*, à droite) démontrent dans cet exemple une rectification du courant obtenue pour une tension positive avec un transport

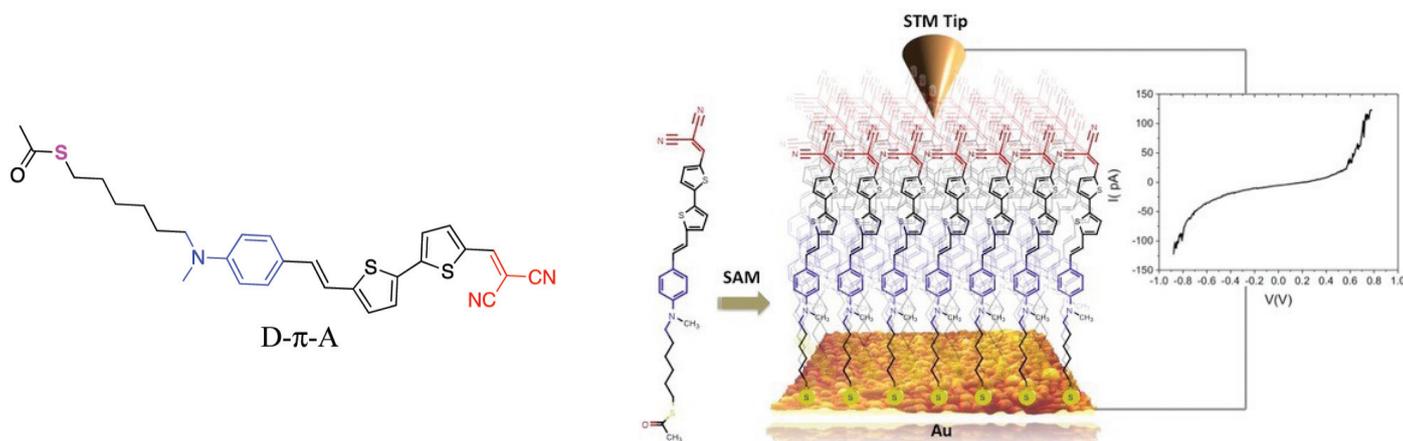
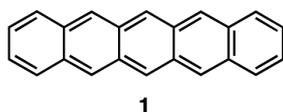


Figure 1 - Arrangement supramoléculaire de chromophores push-pull (D- π -A) sur une surface d'or [4].

qui se fait principalement à travers la HOMO du chromophore en raison de son caractère globalement accepteur (le niveau HOMO est le plus proche du niveau de Fermi), et de la présence d'un dipôle susceptible de créer une asymétrie dans l'application de la tension favorisant le transfert de charges à travers la molécule à $V > 0$ (potentiel appliqué sur le substrat). Cette unique combinaison de propriétés fait de cette monocouche un système de choix en tant que couche active ou interfaciale dans des dispositifs optiques ou en tant que diélectrique efficace dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ.

Un second exemple développé au CINaM concerne l'étude d'analogues du pentacène **1**.



Ce dernier est considéré depuis plusieurs décennies comme le composé de référence en électronique organique malgré une sévère limitation inhérente à son instabilité. Afin de contourner ce problème, de nombreuses études se sont focalisées sur la synthèse du tétra-azapentacène (TAP) **3**, un analogue isostructural et isoélectronique du pentacène **1**.

La préparation du TAP **3** est toutefois un challenge pour les chimistes puisque de ces études, consacrées à l'oxydation du dihydrotétraaza-pentacène (DHTAP) **2** en **3**, ont indiqué une oxydation des carbones centraux conduisant à la formation du pentacycle **4** (figure 2) [5]. Celui-ci a cependant pu être valorisé comme précurseur des TAP C-substitués **5** portant le motif

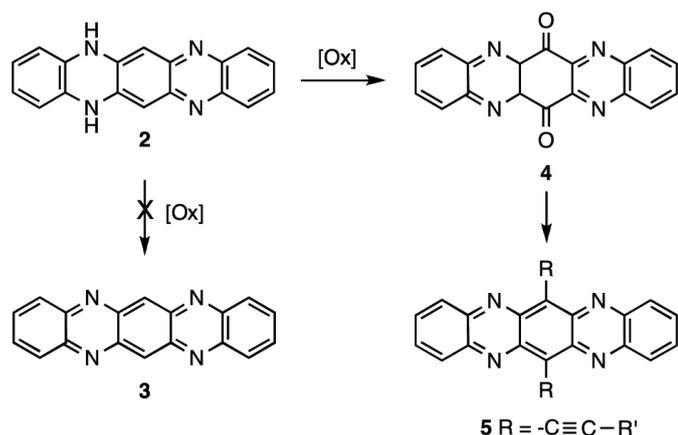


Figure 2 - L'accès au TAP **3** : un défi.

acétylène [6]. L'accès au TAP **3** (i.e. non substitué) restait ainsi un défi clé en raison de l'absence de substituant qui devrait favoriser un arrangement optimal à l'état solide.

Ce défi synthétique – inaccessible en solution – a pu être réalisé par voie physique sur surface après avoir isolé (i.e. stabilisé) une bicouche du précurseur DHTAP **2** déposée sur Au(111) (figure 3). Des études par STM et diffraction d'électrons de faible énergie (LEED) ont dans un premier temps clairement démontré la formation épitaxiale bien ordonnée d'une monocouche de DHTAP **2** [7], la structure interne de la monocouche ayant révélé un assemblage « tête-bêche » des molécules adjacentes. Cet arrangement était attendu en raison de la présence de deux donneurs de liaisons hydrogène (N-H) et de deux sites accepteurs (N=C) (interactions N-H...N=C intermoléculaires) de façon à stabiliser la première couche par liaisons hydrogène. La seconde couche se forme de manière inclinée par rapport à la première (figure 3).

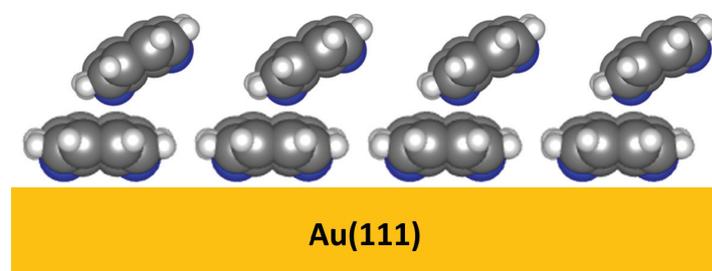


Figure 3 - Modèle proposé pour la bicouche de DHTAP **2** sur Au(111) [8].

Deux déshydrogénations successives ont alors été réalisées au niveau d'une seule molécule en appliquant un champ électrique supérieur à 2,7 V/nm entre la pointe STM (située au-dessus d'une molécule **1**) et le substrat. Les produits de la réaction **2-H** (i.e. mono-déshydrogéné, figure 4b) puis **3** (i.e. bis-déshydrogéné, figure 4c) ont été identifiés en comparant les images expérimentales STM de la LUMO (état électronique vide de plus basse énergie) aux images calculées par DFT (théorie de la fonctionnel de la densité) de cette même LUMO. Le fait que les molécules **2-H** et **3** paraissent plus brillantes correspond ici à une modification de contraste électronique et non à un phénomène de luminescence (figure 4) [8].

Si le champ électrique est maintenu tout en balayant une zone de la surface avec la pointe STM, c'est cette fois toute la zone balayée de DHTAP **2** qui a pu être transformée en TAP **2**. Ce résultat ouvre des perspectives remarquables car il devient maintenant possible d'envisager la conversion d'une couche

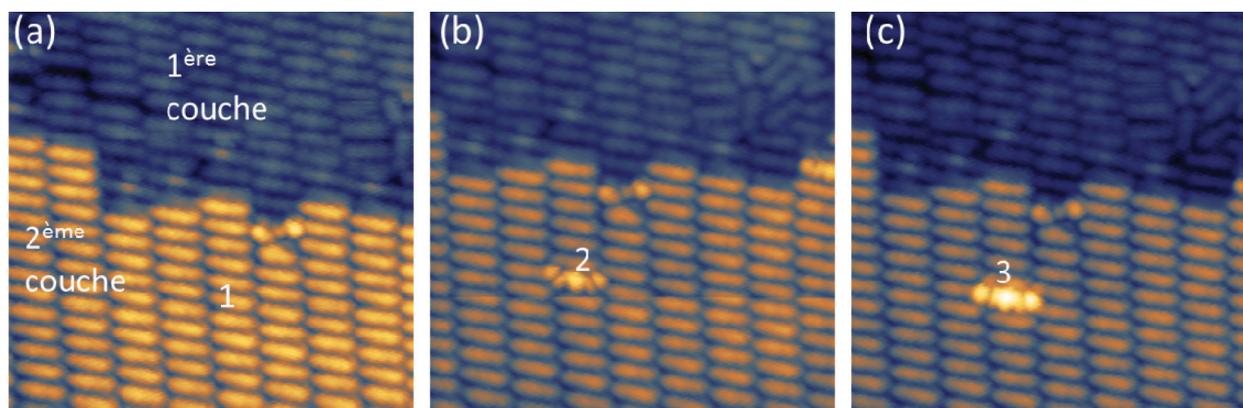


Figure 4 - (a) Image de la seconde couche. Images de la même région (b) après l'application pendant une seconde d'un champ électrique intense sur la molécule 1 ; (c) et après une nouvelle application de ce champ. Après chaque application du champ, la molécule visée subit une déshydrogénation au niveau des groupements N-H [8].

ordonnée non conductrice en une couche possédant des propriétés électroniques très différentes.

Capteurs chimiques

L'objectif de synthétiser et d'étudier des systèmes moléculaires qui doivent remplir une fonction précise sur une surface trouve toute sa légitimité dans la conception de capteurs dont le principal rôle est de prélever une information dans un environnement donné en la transformant en une information exploitable *via* un transducteur qui peut être par exemple optique ou électrique. L'élaboration de ce type de dispositif nécessite l'optimisation de différents paramètres structuraux qui vont influencer les propriétés de détection. Plus particulièrement, dans le cas de l'utilisation de capteurs à base de transistors à effet de champ, la sélectivité dépendra de la fonctionnalisation de surface avec un motif de reconnaissance approprié, alors que la sensibilité sera sous le contrôle, entre autres, de la nature du diélectrique utilisé, de son épaisseur, et/ou de la géométrie du dispositif.

Dans ce cadre, le CINaM a récemment développé un nouveau dispositif de type capteur utilisant comme diélectrique une monocouche auto-assemblée de lipides modifiés (épaisseur ~ 3 nm) présentant des propriétés de résistance électrique et mécanique exceptionnelles surpassant celles du SiO₂, utilisé classiquement comme diélectrique en microélectronique, avec des épaisseurs similaires [9]. Ce nouveau diélectrique, modifié chimiquement par des sondes spécifiques, a été utilisé dans la conception de capteurs pour la détection de divers métaux en solution démontrant une sensibilité allant jusqu'à la femtomole (figure 5) [10].

Ces propriétés sont intimement liées à l'arrangement spatial 2D de la monocouche du diélectrique, mais également à des traitements de surface effectués avant le dépôt (traitement hydrophobe) et post-dépôt, conduisant ainsi à une barrière efficace imperméable aux ions, mimant efficacement ce que l'on observe pour les membranes cellulaires. Cette caractéristique inhérente à ce diélectrique ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine des dispositifs capteurs, actuellement exploitées au sein de notre laboratoire.

Matériaux pour la photonique

La géométrie des molécules adsorbées influence non seulement la croissance des couches à la surface, mais aussi leurs propriétés optiques. Dans ce contexte, le CINaM s'est intéressé au processus de croissance d'un composé bis-pyrène en

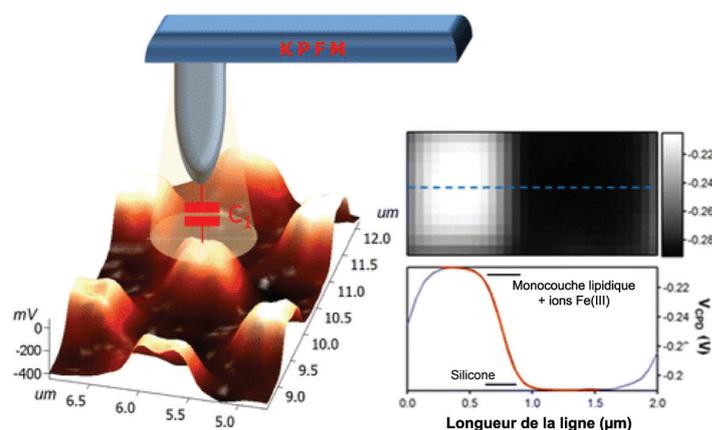
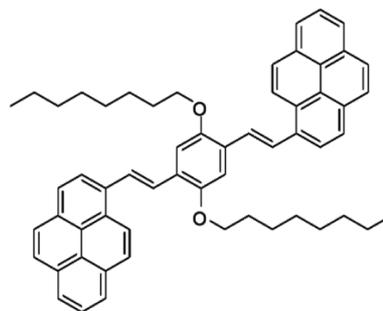


Figure 5 - Détection subpicomolaire d'ions Fe³⁺ sur une monocouche auto-assemblée de lipides modifiés par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) [10].

fonction de la température de dépôt par technique ultravide (UHV) :



Deux substrats différents ont été étudiés : l'un d'or [Au(111)] et l'autre en verre amorphe (BK7) [11]. Les spectres d'absorption obtenus après dépôt montrent une modification des propriétés optiques en fonction du taux de recouvrement, avec notamment l'apparition d'un épaulement autour de 505 nm dont l'intensité sature à des taux de couverture élevés. Ce phénomène a été attribué à un changement d'orientation moléculaire entre la première et la deuxième monocouche (effet interfacial). Ces résultats ont été confirmés par des mesures STM réalisées sur une bicouche de bis-pyrène déposée sur Au(111) à température ambiante, et sur un substrat amorphe (verre) à froid. Indépendamment de la température (entre 210 K et température ambiante), la première monocouche est toujours très organisée alors que la seconde est distribuée de manière aléatoire à basse température, ce qui suggère une auto-organisation entravée cinétiquement (limitation de la diffusion). Déposées à température ambiante,

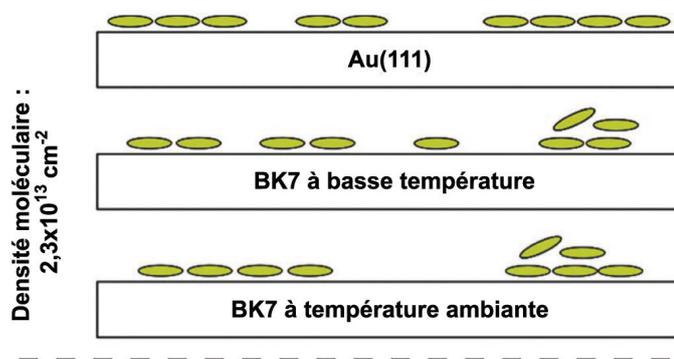


Figure 6 - Représentation schématique de la croissance du bis-pyrène sur Au(111) et verre amorphe BK7 à température ambiante et basse température [11].

la diffusion des molécules est en effet facilitée, favorisant la formation de moins d'îlots puis d'une deuxième couche organisée (figure 6).

Phénomènes moléculaires de surface

Moduler la morphologie des films minces organiques et/ou optimiser leurs propriétés sur surfaces nécessite une véritable compréhension des phénomènes observés à l'échelle moléculaire tels que la géométrie de la molécule adsorbée et/ou son processus d'adsorption et d'auto-assemblage.

Dans ce contexte, le bis-pyrène étudié précédemment a fait l'objet d'une étude par STM permettant de suivre la géométrie des molécules adsorbées en fonction du taux de recouvrement (TC) de la surface [12]. Au cours des premiers stades de croissance, le bis-pyrène est le plus souvent dans la configuration *trans* (configuration la plus stable à faible couverture). L'augmentation du taux de recouvrement au-dessus de 0,5 TC induit alors la formation d'une structure 2D ordonnée avec le bis-pyrène en configuration *cis*. Au-delà de 0,8 TC, trois phases distinctes sont observées simultanément, probablement dues à un équilibre entre les interactions intermoléculaires (de type van der Waals *via* les chaînes alkyles) et celles des molécules avec la surface. Une analyse de ces phases ordonnées suggère des configurations moléculaires distinctes du composé bis-pyrène à l'origine de la formation de la monocouche. Parmi ces phases, les structures β et δ , qui partagent la même configuration *trans* du bis-pyrène, sont observées, démontrant que cette configuration est thermodynamiquement la plus stable dans la monocouche (figure 7).

La compréhension des processus d'adsorption et d'auto-assemblage a par ailleurs été abordée au CINaM en mettant en œuvre une surface (001) isolante nanostructurée de NaCl dopée avec du cadmium (type Suzuki (001)) qui présente la particularité de confiner la croissance de molécules en réseaux bidimensionnels dans des régions spécifiques en raison de la structure ionique spécifique de cette surface [13]. L'étude en question a porté sur les mécanismes d'adsorption et d'auto-assemblage de plusieurs molécules chirales de type pentahélicène possédant des groupes fonctionnels polarisés et rigides (un ou deux substituants cyano CN par exemple) sur une surface isolante [14] :

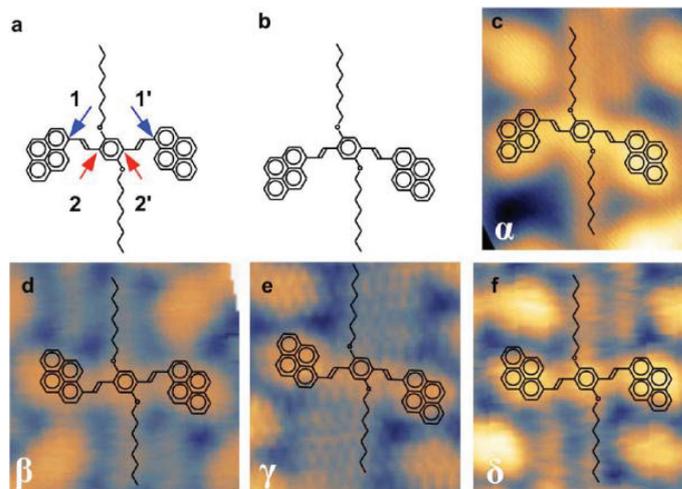
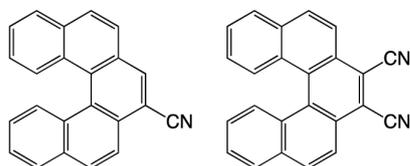


Figure 7 - Représentations de Lewis de la molécule de bis-pyrène dans différentes configurations : (a) *cis*-configuration montrant les points de rotation possibles ; (b) deuxième *cis*-configuration ; (c) troisième *cis*-configuration correspondant à l'image STM observée ; *trans*-configurations correspondant à la structure β (d), à la structure γ (e), et à la structure δ (f) [12].

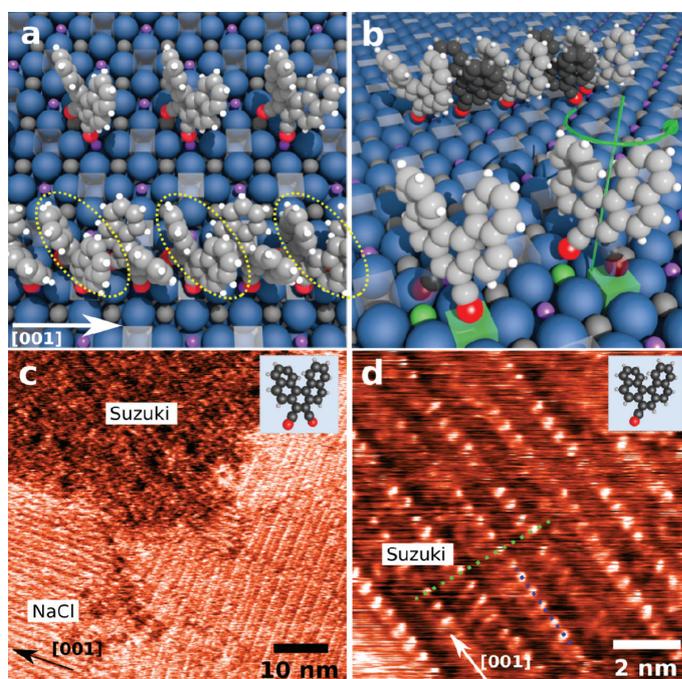


Figure 8 - Molécules d'hélicènes cyanées auto-assemblées dans la région de Suzuki de la surface NaCl:Cd (001) [14].

Les analyses en AFM non contact (nc-AFM) et en microscopie à sonde de Kelvin (KPFM, « Kelvin probe force microscopy ») ont démontré que l'adsorption dépend fortement à la fois des groupes fonctionnels et du réseau de substrat ionique. En particulier, le dipôle local des groupes fonctionnels (CN), la géométrie d'adsorption par rapport au réseau de cations et la structure ionique de la surface jouent un rôle dominant avec un impact considérable sur l'auto-assemblage des hélicènes (*via* des interactions π - π). À titre d'exemple, le modèle de l'arrangement sur surface de Suzuki montre que l'auto-assemblage n'est pas possible pour les molécules portant deux groupes CN car une partie des substituants est située au-dessus des lacunes de la structure de Suzuki (cercle jaune) qui ne sont pas des sites d'adsorption préférentielle (figure 8a, bas). Ces molécules doivent être retirées du modèle (figure 8a, haut), ce qui détruit l'auto-assemblage global des composés dicyano. On observe ainsi un désordre pour ces derniers

clairement démontré par nc-AFM (*figure 8c*, région Suzuki). Un comportement opposé est observé dans le cas d'une surface de NaCl (*figure 8c*, région NaCl). *A contrario*, l'auto-assemblage sur la surface de Suzuki est possible pour le composé monocyano car par une rotation de 180° autour de son axe, un substituant cyano au-dessus d'une lacune peut être positionné au-dessus d'un cation favorisant l'adsorption (*figure 8b*, bas) et par suite l'auto-assemblage (voir la rangée moléculaire sur la *figure 8b*, haut) comme indiqué sur l'image nc-AFM (*figure 8d*).

Ce travail est l'un des premiers à démontrer qu'il est possible de caractériser en détail, par les méthodes nc-AFM, KPFM et la théorie DFT, les phénomènes moléculaires de surface en jouant d'une part sur la variation des substituants polaires d'une molécule, et d'autre part sur la chimie de la surface isolante.

Matériaux pour l'énergie et la photonique

Le développement de cellules solaires ou dispositifs émissifs à bas coût à partir de semi-conducteurs organiques et/ou de nanohybrides inorganique-organique constitue une technologie qui est développée au CINaM avec pour objectif ultime de produire des dispositifs performants, flexibles et résistants à partir de processus de fabrication simplifiés tels que l'impression par jet d'encre.

À cet effet, le CINaM développe des synthèses de nanohybrides originaux composés de nanoparticules inorganiques (NP) de forme et de taille contrôlées (par exemple ZnO) fonctionnalisées en surface par des molécules ou des complexes supramoléculaires non covalents π -conjugués, créant des couches hautement organisées. Cette approche conduit non seulement à un contrôle de la composition, de la taille et de la forme des SAM de la nanostructure, mais génère également des effets synergiques entre les structures organiques greffées et l'échafaudage inorganique, avec l'apparition de propriétés optoélectroniques uniques et intéressantes pour le développement de dispositifs photovoltaïques ou photoniques.

À titre d'exemple, le CINaM a développé des nanohybrides composés de monocouches auto-assemblées de photochromes soit d'azobenzène [15], soit de diaryléthène [16], greffés sur des nanoparticules ou nanobâtonnets de ZnO. Fait remarquable, il en résulte une modulation des propriétés optiques qui dépend à la fois de la structure de l'échafaudage inorganique et de l'auto-assemblage des molécules à leur surface. Dans cette continuité, des structures D-A non covalentes ont été également assemblées sur des nanostructures de ZnO [17], afin de limiter d'une part les phénomènes de recombinaison de charge, et d'autre part de faciliter le transfert et le transport électronique. Ces auto-assemblages D-A non covalents sont obtenus par co-greffage de porphyrines et de fullerènes sur des nanobâtonnets de ZnO. Les nanohybrides obtenus présentent une structuration de surface homogène avec des motifs donneur-accepteur formant des nanosystèmes potentiellement efficaces pour la photosynthèse artificielle et/ou la production d'énergie solaire (*figure 9*).

Des études mécanistiques théoriques ont également été menées afin d'établir et d'obtenir des informations complémentaires sur les relations structurepropriété [18]. Elles ont permis de révéler d'une part le rôle prépondérant de la nanostructure inorganique sur des propriétés de structuration des systèmes D-A, et d'autre part de mettre en évidence l'existence d'un couplage électronique à l'interface

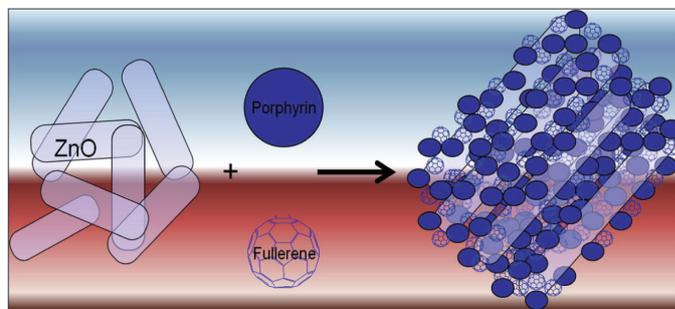


Figure 9 - Utilisation de nanobâtonnets de ZnO pour assembler des composés D-A organiques à leur surface [17].

organique-inorganique faisant apparaître des niveaux d'énergie (bandes d'absorption) supplémentaires au sein des porphyrines, ayant un impact bénéfique direct sur les performances photovoltaïques.

Enfin, une étude très récente a montré que la combinaison de ligands π -conjugués spécifiques avec des nano-objets de ZnO est très prometteuse pour l'élaboration de nouveaux nanomatériaux émissifs tels que les LED. L'interaction des motifs benzéniques présents sur ces nouveaux ligands avec les nanoparticules de ZnO conduisent à des phénomènes d'émission induite par l'agrégation (« aggregation induced emission », AIE) résultant du blocage de la libre rotation des groupes benzène après greffage sur la surface du ZnO [19]. Ainsi, l'utilisation de ligands de type AIE permet non seulement d'obtenir des nanohybrides hautement émissifs avec un contrôle de leur forme et de leur taille, mais également d'étudier la dynamique des processus d'auto-assemblage (par l'émission optique résultante) en solution grâce à un rapport surface/volume très élevé des nanoparticules. Ces nanohybrides constituent ainsi des outils prometteurs pour mieux comprendre la formation et les interactions supramoléculaires dans les édifices à base de SAM.

Vers des matériaux aux propriétés contrôlées via la surface

La croissance de molécules sur surface est un domaine en pleine expansion à l'interface de la physique, de la biologie et de la chimie. Cette approche permet d'accéder à des matériaux uniques dont les propriétés sont modulables en contrôlant l'arrangement des molécules (*i.e.* briques élémentaires) au niveau du substrat. La chimie supramoléculaire se révèle une fois de plus être un extraordinaire outil de synthèse pour élaborer de nouveaux matériaux et/ou stabiliser des molécules qui vont pouvoir être manipulés à l'échelle nanométrique. Au-delà des interactions non covalentes intermoléculaires rencontrées « classiquement » en solution ou à l'état solide, la compréhension des interactions avec le substrat est un paramètre crucial qui va orienter la croissance des molécules, et par suite la morphologie et les propriétés du matériau.

[1] Lehn J.-M., *Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices* (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p. 89.

[2] Boynton R.M., *Human Color Vision*, Holt, Rinehart and Winston, New York, **1979**.

[3] Scholes G.D., Fleming G.R., Olaya-Castro A., van Grondelle R., *Lessons from nature about solar light harvesting*, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, p. 763.

[4] Malytskyi V., Simon J.-J., Patrone L., Raimundo J.-M., *Synthesis, self-assembly and characterization of a novel push-pull thiophene-based chromophore on a gold surface*, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 26308; Malytskyi V., Gadenne V., Ksari Y., Patrone L., Raimundo J.-M.,

Synthesis and characterization of thiophene-based push-pull chromophores for tuning the electrical and optical properties of surfaces with controlled SAM formation, *Tetrahedron*, **2017**, *73*, p. 5738.

[5] Liang Z., Tang Q., Liu J., Li J., Yan F., Miao Q., N-type organic semiconductors based on π -deficient pentacenequinones: synthesis, electronic structures, molecular packing, and thin film transistors, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, p. 6438.

[6] Bunz U.H.F., The larger linear N-heteroocenes, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, p. 1676 ; Geyer F.L., Brosius V., Bunz U.H.F., 2-bromotetraazapentacene and its functionalization by Pd(0)-chemistry, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, p. 12166 ; Appleton A.L. et al., Alkynylated aceno[2,1,3]thiadiazoles, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, p. 5222.

[7] Lelaidier T., Leoni T., Arumugam P., Ranguis A., Becker C., Siri O., Highly ordered molecular films on Au(111): the N-heteroocene approach, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 5700.

[8] Leoni T., Lelaidier T., Thomas A., Ranguis A., Siri O., Attacalite C., Becker C., **2018**, soumis.

[9] Keenan A., Charrier A.-M., Lavandier S., Raimundo J.-M., Amphiphilic molecules layers, European Patent Application EP 3156046, **2017**.

[10] Nguyen T.D., El Zein R., Raimundo J.-M., Dallaporta H., Charrier A.-M., Label free femtomolar electrical detection of Fe(III) ions with a pyridinone modified lipid monolayer as the active sensing layer, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, *1*, p. 443 ; Keenan A., Nguyen T.D., Dallaporta H., Raimundo J.-M., Charrier A.-M., Subpicomolar iron sensing platform based on functional lipid monolayer microarrays, *Anal. Chem.*, **2016**, *88*, p. 3804.

[11] Lelaidier T. et al., Optical and morphological properties of thin films of bis-pyrenyl π -conjugated molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, p. 5299.

[12] Lelaidier T., Leoni T., Ranguis A., D'Almeida A., Fages F., Becker C., Adsorption and growth of bis-pyrene molecular layers on Au(111) studied by STM, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, p. 7214.

[13] Barth C. et al., Two-dimensional nanostructured growth of nanoclusters and molecules on insulating surfaces, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, p. 3228 ; Barth C., Nanostructured surfaces of doped alkali halides, in *Noncontact Atomic Force Microscopy*, S. Morita, F.-J. Giessibl, E. Meyer, R. Wiesendanger (eds), Springer Series NanoScience and Technology, vol. 3, Springer-Verlag, **2015**.

[14] Hoff B., Gingras M., Peresutti R., Henry C.R., Foster A.S., Barth C., Mechanisms of the adsorption and self-assembly of molecules with polarized functional groups on insulating surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 14569.

[15] Shah S.M., Martini C., Ackermann J., Fages F., Photoswitching in azobenzene self-assembled monolayers capped on zinc oxide: nanodots vs nanorods, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, *367*, p. 109.

[16] Remy S., Shah S.M., Martini C., Poize G., Margeat O., Heynderickx A., Ackermann J., Fages F., Functionalization of zinc oxide nanorods with diarylethene-based photochromic compounds, *Dyes & Pigment*, **2011**, *89*, p. 266.

[17] Shah S.M., Kira A., Imahori H., Ferry D., Brisset H., Fages F., Ackermann J., Co-grafting of porphyrins and fullerenes on ZnO nanorods: towards supramolecular donor-acceptor assembly, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, *386*, p. 268.

[18] Mattioli G., Dkhil S.B., Saba M.I., Mallocci G., Melis C., Allipi P., Filipone F., Giannozzi P., Thakur A.K., Gaceur M., Margeat O., Diallo A.K., Vidolot-Ackermann C., Ackermann J., Bonapasta A.A., Mattoni A., Interfacial engineering of P3HT/ZnO hybrid solar cells using phthalocyanines: a joint theoretical and experimental investigation, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, *4*, p. 1301694.

[19] Ackermann J., Margeat O., Hissler M., Bouit P.A., Luminescent hybrid nanomaterials with aggregation induced emission, International Patent Application WO2015124802A1, **2015**.

Jean-Manuel RAIMUNDO est professeur des universités et **Olivier SIRI** est directeur de recherche au CNRS, Aix-Marseille Université, CINaM, UMR 7325 CNRS, Marseille.

* jean-manuel.raimundo@univ-amu.fr ; olivier.siri@univ-amu.fr

L'actualité chimique

Abonnez votre lycée pour un an à **L'Actualité Chimique**

Tarif spécial lycée

11 numéros par an (y compris les numéros spéciaux)

- Abonnement papier + électronique
France120 € Étranger140 €
 - Abonnement électronique seul
France/Étranger70 €
- (pour les abonnements multiples, contactez le service Abonnements)



L'Actualité Chimique, le journal de la Société Chimique de France, vous informe sur le monde de la chimie française, particulièrement en ce qui concerne la recherche scientifique, académique et industrielle et l'enseignement. Elle traite aussi des interfaces avec la chimie, comme le médicament, les matériaux et le génie des procédés.

Par ses numéros réguliers et ses numéros thématiques, cette revue est un outil indispensable pour tous, scientifiques et étudiants, notamment dans le cadre de la préparation des TPE ou TIPE. Elle fournit également pour les enseignants une source irremplaçable d'articles scientifiques, d'informations et de réflexions sur la vie et l'évolution des sciences chimiques, qu'ils seront heureux de trouver pour construire leur enseignement.



L'Actualité Chimique

Abonnements et adhésions :

SCF, 250 rue Saint-Jacques, F-75005 Paris – Tél. : + 33 (0)1 40 46 71 66/60.
adhesion@societechimiquedefrance.fr – www.societechimiquedefrance.fr

Rédaction :

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris – Tél. : + 33 (0)1 40 46 71 64.
redaction@lactualitechimique.org – www.lactualitechimique.org



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes