

Contacts atomiques par voie électrochimique en milieu eau/cyclodextrine

Un pas vers des contacts atomiques encapsulés

Yann R. Leroux, Claire Fave, Dodzi Zigah, Gaelle Trippe-Allard
et Jean-Christophe Lacroix

Les méthodes électrochimiques sont des techniques d'élaboration utilisées dans divers secteurs (microélectronique, traitement de surfaces, biomédical), relativement faciles à maîtriser tant du point de vue académique que du point de vue industriel. C'est un outil qui permet d'intervenir et d'élaborer des matériaux à l'échelle nanométrique. La plupart des concepts et des grandeurs physico-chimiques (couche de diffusion, double couche...) qu'elle utilise se situent et correspondent à cette gamme particulière de distance qui sous-tend les nanosciences. L'obtention par voie électrochimique de nanogaps dans la gamme 0-10 nm entre deux métaux ou l'élaboration de nanofils permettant d'observer la quantification de la conductance a été initiée par l'équipe de N. J. Tao depuis le début des années 2000 [1-2]. Ce procédé électrochimique rapide, relativement facile à mettre en œuvre et permettant la fabrication d'une grande quantité de dispositifs, peut potentiellement permettre un accès facile et bon marché à ce type de nanosystèmes.

Dans ce contexte, notre équipe évalue les potentialités et les limites de cette technique électrochimique pour relier deux réservoirs d'électrons par une connexion stable ne comportant que quelques atomes. Les applications potentielles se situent aussi bien en électronique moléculaire (immobiliser et étudier quelques molécules dans le gap entre deux nanoélectrodes) qu'en chimie analytique à très haute sensibilité (immobiliser quelques unités de reconnaissance moléculaire au niveau du contact atomique et évaluer l'impact d'un événement de reconnaissance moléculaire sur la conductance).

Méthode

Le principe de l'obtention de contacts atomiques actuellement utilisé est présenté dans la *figure 1*. Un fil de cuivre ou d'or, d'un diamètre de quelques microns, est déposé sur un substrat de verre puis coupé, formant ainsi un gap initial de 20 microns entre les deux fils. Ce fil est monté en série avec une résistance dont la valeur peut être ajustée, l'ensemble est alimenté par un générateur de tension. Le circuit ainsi réalisé est donc un diviseur

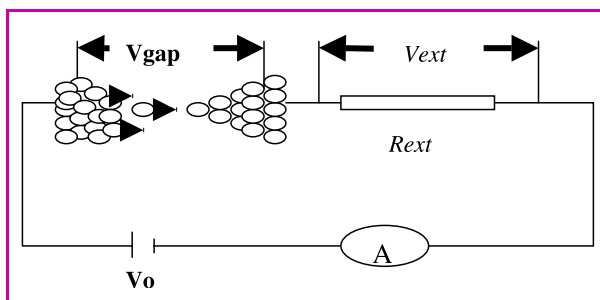


Figure 1 - Principe de l'obtention de contacts atomiques [2].

de tension et en absence d'électrolyte au niveau du gap, aucun courant ne circule. La présence d'un électrolyte ferme le circuit et la tension appliquée déclenche une réaction électrochimique au niveau des électrodes. Dans le cas du cuivre par exemple, il y a dissolution de cuivre à l'anode et dépôt à la cathode. Ce dépôt n'est pas uniforme et s'effectue préférentiellement sur quelques sites de nucléation où en raison du rayon de courbure local, le champ électrique est exalté. Une pointe de cuivre se dirige ainsi progressivement vers l'anode, comblant progressivement les 20 microns de distance initiale. Quand la distance entre les deux électrodes devient suffisamment petite, un courant tunnel s'ajoute au courant faradique et la résistance équivalente du gap diminue. Suivant la valeur de la résistance en série, la surface des électrodes, l'électrolyte de départ, il est alors possible soit d'arrêter le processus électrochimique (le courant tunnel devenant plus fort que le courant faradique et la tension aux bornes du système électrochimique devenant trop faible pour que celui-ci continue), soit de continuer l'électrolyse jusqu'à la formation d'un contact entre les deux électrodes métalliques. Ce contact peut être trop brutal et conduire ainsi à une connexion dont le diamètre est supérieur à la longueur d'onde des électrons au niveau de Fermi. Dans ce cas, une résistance nulle est obtenue aux bornes du dispositif électrochimique ($V_{\text{gap}} = 0$ V) et le contact est macroscopique. Dans d'autres conditions opératoires, le contact entre les deux électrodes se fait *via* quelques atomes et la conductance du gap est alors quantifiée. Elle est donnée par la formule de Landauer :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^N T_i, \text{ où : } G_0 = 2e^2/h \text{ désigne le quantum de}$$

conductance et T_i est la probabilité de transmission de chaque canal de conduction i .

Résultats

Nos premiers résultats ont permis de préciser les conditions expérimentales permettant d'obtenir des contacts atomiques de manière reproductible (nature de l'électrolyte, valeur de la résistance externe, potentiel appliqué). La *figure 2a* montre les résultats observés pour une jonction stable connectant les deux réservoirs d'électrons, obtenue en milieu aqueux en imposant une différence de potentiel de 1,2 V et en utilisant une résistance de 10 k Ω . Un palier proche de 1 G_0 (quantum de conductance) est observé et indique qu'un seul atome connecte les deux électrodes de cuivre. La *figure 3a* montre une caractéristique I/V ohmique qui confirme le comportement métallique de ce contact. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'ajout de molécules cages, comme les cyclodextrines, sur le processus d'obtention de contacts atomiques. En effet, s'il a été clairement montré que l'adsorption de molécules faisait varier la conductance de ce type de système [3-5] en réduisant la probabilité de transmission des électrons (ce qui conduit à des

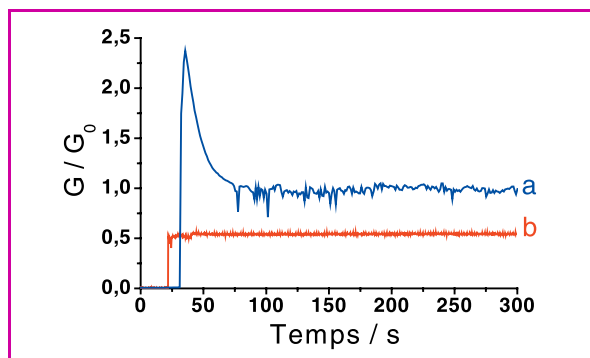


Figure 2 - Courbes de conductance en fonction du temps pendant le processus électrochimique de fabrication de nanofils métalliques a) dans l'eau et b) dans une solution aqueuse de β -CD (10^{-4} mol/L).

valeurs de conductance inférieures à $1 G_0$ et permet d'envisager la détection de molécule unique), aucune spécificité n'a pu être mise en évidence. Encapsuler les contacts atomiques, afin de les protéger de l'adsorption aléatoire de molécules présentes dans l'environnement, est donc un préalable indispensable pour des applications de chimie analytique à haute sensibilité.

La *figure 2b* montre l'effet de l'ajout de cyclodextrine dans le milieu électrolytique sur l'obtention de contacts atomiques. Des paliers stables, à des valeurs de conductance très largement inférieures à $1 G_0$, sont obtenus. Les caractéristiques I/V de ces contacts confirment le caractère métallique de la jonction et les valeurs « anormalement basses » des conductances (*figure 3b*). Il est donc clair qu'une ou que quelques molécules de cyclodextrine sont adsorbées sur le contact et ce de manière permanente. Des expériences similaires, en présence de glucose, montrent que cette molécule, qui présente les mêmes groupes fonctionnels que la cyclodextrine (mais pas la même forme), ne conduit pas à l'obtention de résultats similaires.

Par ailleurs, l'ajout de cyclodextrine après formation d'un contact dans l'eau n'induit pas non plus de baisse de la conductance synonyme d'absorption moléculaire sur le contact. L'ensemble de ces résultats suggère l'encapsulation des contacts par la cyclodextrine (*figure 4*). Si tel est bien le cas, ces contacts doivent être protégés de molécules ayant une forte affinité sur le cuivre. Des expériences d'ajout de salicylate de sodium sur des contacts générés dans l'eau et dans l'eau/cyclodextrine ont ainsi été réalisées. Dans le premier cas, le salicylate de sodium conduit

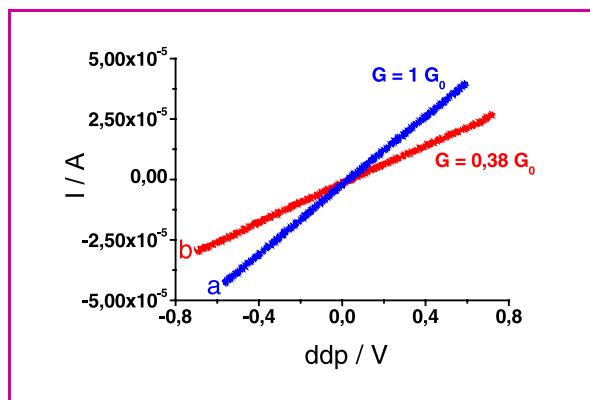


Figure 3 - Caractéristique I/V de nanofils métalliques électrochimiquement fabriqués a) dans l'eau pure et b) dans une solution aqueuse de β -CD (10^{-4} mol/L).

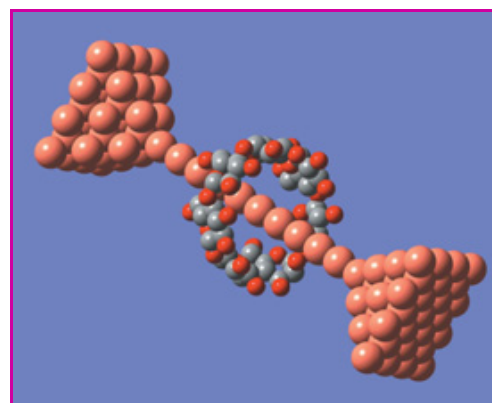


Figure 4.

très rapidement à une rupture du contact atomique avec perte de la caractéristique I/V ohmique. Dans le second cas, le contact atomique reste stable et apparaît comme peu sensible à la présence de salicylate de sodium. Des contacts atomiques protégés de l'environnement extérieur ont donc été réalisés. Ces résultats sont compatibles avec une encapsulation du contact atomique par des molécules de cyclodextrine.

Nos travaux futurs porteront sur l'utilisation de ce type de système pour la détection de molécule unique et sur la cassure contrôlée de contacts atomiques afin d'obtenir par voie électrochimique et de manière reproductible des électrodes séparées par quelques nanomètres.

Références

- [1] Li C.Z., Bogozi A., Huang W., Tao N.J., *Nanotechnology*, **1999**, *10*, p. 221.
- [2] Boussaad S., Tao N.J., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, p. 2398.
- [3] Brandbyge M., Jacobsen K.W., Norkov J.K., *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*, p. 2637.
- [4] Xu B., He H., Tao N.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 13568.
- [5] Xu B., He H., Boussaad S., Tao N.J., *Electrochimica Acta*, **2003**, *48*, p. 3085.



Y.R. Leroux



C. Fave



G. Trippe-Allard



J.-C. Lacroix

Yann. R. Leroux est doctorant, Claire Fave, chargée de recherche, Gaëlle Trippe-Allard, ingénieur d'études et Jean-Christophe Lacroix (*auteur correspondant*) professeur à l'ITODYS (Université Paris 7)¹.

Dodzi Zigah est doctorant au Laboratoire de matière condensée et systèmes électroactifs (Université de Rennes 1)².

¹ ITODYS, Université Paris 7, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.
Courriels : leroux@itodys.jussieu.fr,
lacroix@univ-paris-diderot.fr,
fave@univ-paris-diderot.fr,
trippe@univ-paris-diderot.fr

² Laboratoire de matière condensée et systèmes électroactifs, Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226). Université de Rennes 1, 1 campus de Beaulieu, Bât. 10C, 35042 Rennes.
Courriel : zigah_dodzi@hotmail.fr