

Comment l'interaction d'une nanoparticule avec des molécules modifie ses propriétés électriques

L'électronique moléculaire est sortie des laboratoires et elle devient peu à peu une réalité dans certaines applications quotidiennes, notamment dans les écrans AMOLED ou dans la photovoltaïque plastique. L'enjeu est de combiner les architectures faites de molécules organiques aux incroyables prouesses électriques des structures inorganiques qui équipent depuis longtemps nos appareils de micro-électronique. C'est une étape importante de la transition vers la nano-électronique. C'est dans ce cadre qu'un chercheur de l'équipe « Physico-chimie et dynamique des surfaces » de l'INSPI, en collaboration avec d'autres collègues français et américains, a testé le fonctionnement d'un film moléculaire de 1,3 nm d'épaisseur : il a mesuré ses propriétés électroniques et évalué le transit de quelques électrons vers une nanoparticule d'or.

Le travail de sortie est une propriété intrinsèque d'un matériau et un grand nombre de ses propriétés fondamentales y sont reliées. Cette valeur joue un rôle clef pour comprendre la circulation des électrons dans les circuits électroniques, le transfert des électrons en catalyse, ou en électrochimie... il est donc essentiel de bien l'évaluer. Ainsi pour l'or à l'état massif, le travail de sortie vaut 5,1 eV. Mais comment cette propriété se modifie-t-elle à l'échelle nanométrique ?

Sur une surface de silicium cristallin, les chercheurs de l'INSPI ont préparé un film organique à partir de la molécule d'acide hepténoïque (film d'épaisseur 1,3 nm). Puis ils l'ont modifiée pour ajouter la fonction amine, qui présente une forte affinité avec l'or (Fig. 1-a). Ils ont déjà largement étudié la qualité morphologique et la stabilité chimique de cette surface (FAIT d'ACTU 2011 et 2013). Mais il manquait l'information essentielle sur ses qualités électroniques. Ces lacunes ont été réparées grâce aux mesures de spectroscopie de photoélectron XPS et UPS¹ effectuées avec l'équipe de F. Rochet du laboratoire LCP-MR et publiées dans le journal *Physical Chemistry-Chemical Physics* en janvier 2016. En particulier, ils ont mesuré les répercussions sur les propriétés électriques de la présence de quelques défauts de surface. Ainsi une densité de défauts aussi faible qu'une charge manquante pour 300 atomes, induit une courbure des bandes de + 0.24 eV. En utilisant la spectroscopie UPS, d'autres paramètres électriques essentiels de cette surface ont été mesurés, comme le travail de sortie et le niveau moléculaire HOMO². L'étude montre que la couche moléculaire abaisse le travail de sortie de la surface à 3.4 eV (Fig. 1). Au final, ces mesures donnent la clef pour interpréter le comportement électrique de nanoparticules d'or, lorsqu'elles sont greffées sur cette surface, et notamment à expliquer pourquoi leur travail de sortie était fortement abaissé.

1 XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy. UPS : Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

2 HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

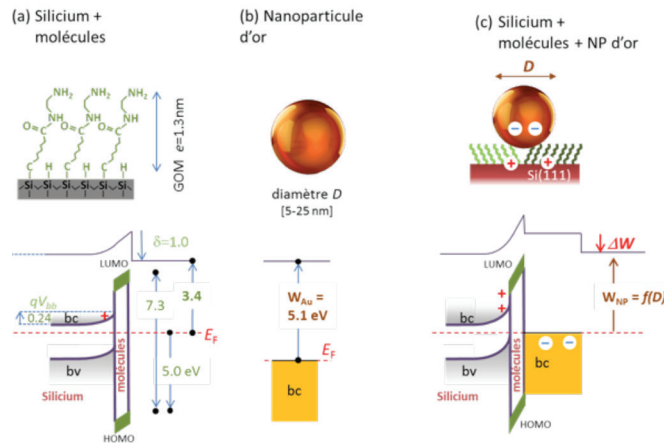


Figure 1

(a) Couche moléculaire d'acide hepténoïque greffé sur du silicium et modifié par une amine, formant une couche organique très homogène de 1.3 nm d'épaisseur. En-dessous, le schéma représente la structure électronique des bandes du silicium et des niveaux moléculaires HOMO et LUMO, tels que les mesures d'XPS et UPS les ont révélés. (b) Des nanoparticules d'or de diamètres compris entre 5 et 25 nm ont un travail de sortie compris entre 5.1 et 5.2 eV. (c) Ces nanoparticules sont ensuite greffées via la fonction amine de la surface. Les charges électriques se rééquilibrent, pour compenser les différences de travail de sortie.

Il se trouve qu'un modèle théorique proposé en 1981 permettait de calculer ce travail de sortie d'une nanoparticule d'or isolée et montrait que ce dernier augmentait de 0.1 eV pour des diamètres inférieurs à 5 nm. Par contre, ce modèle ne s'appliquait plus pour des nano-objets en interaction avec un support. Les chercheurs de l'INSP ont donc effectué des mesures du travail de sortie de nanoparticules grâce à un KPFM (Kelvin Probe Force Microscope) dans le cadre d'une collaboration avec M. Salmeron à l'University of California à Berkeley et avec le nouvel AFM-KPFM acquis en 2015 par l'INSP (Fig. 2). Le KPFM peut mesurer le travail de sortie local avec une résolution latérale de 5 nm et les mesures ont montré que le travail de sortie apparent d'une nanoparticule d'or de 10 nm s'abaissait à 3,6 eV quand elle est en interaction avec notre surface, soit une valeur inférieure de 1,5 eV au cas de l'or massif (Figure 2). Comment cela peut-il se comprendre ?

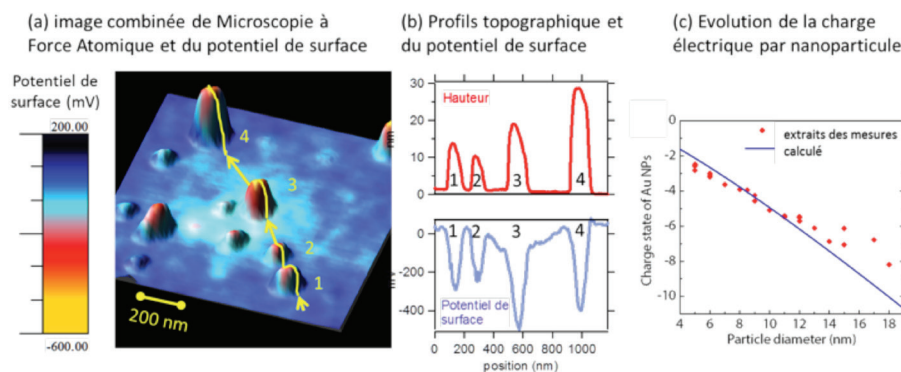


Figure 2

(a) Image en 3D (fausses couleurs) de la topographie de la surface et du potentiel de surface local. On note en particulier que certaines nanoparticules sont colorées en rouge et présentent un potentiel de surface très négatif, reflétant les charges négatives portées par les particules. Les profils (b) permettent d'évaluer la variation du potentiel de surface en fonction du diamètre des nanoparticules. Enfin le graphe (c) rassemble ces mesures et les compare au modèle théorique que nous avons développé.

En reprenant et complétant les calculs théoriques proposés en 1981, nous avons montré qu'une nanoparticule de 10 nm contenait 5 électrons supplémentaires car les électrons de la surface se déversent dans la nanoparticule pour compenser les différences de travail de sortie des deux matériaux (Fig 2-c). Si l'on compare ces 5 électrons aux 10 000 atomes qui constituent une telle nanoparticule, nous constatons qu'ils ont un effet énorme. De plus, ce nombre d'électrons excédentaires dans la nanoparticule dépend fortement de la taille de la nanoparticule et il augmente linéairement avec leur diamètre.

Ces résultats peuvent certainement aider à mieux comprendre des propriétés inattendues des petites nanoparticules quand elles sont déposées sur un support, ou vice versa, elles peuvent aussi servir de nano-sonde pour étudier une modification électrique locale du support.

Références

- Zhang, Y.; Pluchery, O.; Caillard, L.; Lamic-Humblot, A.-F.; Casale, S.; Chabal, Y. J.; Salmeron, M., Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements. *Nano Letters* 2015, 15, (1), 51-55.
- Pluchery, O.; Caillard, L.; Benbalagh, R.; Gallet, J.-J.; Bournel, F.; Zhang, Y.; Lamic-Humblot, A. F.; Salmeron, M.; Chabal, Y. J.; Rochet, F., Static and Dynamic Electronic Characterization of Organic Monolayers Grafted on a Silicon Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 3675 - 3684.