

gré (on dépose une couche photosensible sur du silicium, puis on expose certaines parties de la surface à l'aide de rayonnements à qui l'on fait traverser un cache où est dessiné le motif à réaliser ; enfin on attaque chimiquement la couche exposée, et on dépose ensuite d'autres couches que l'on continue ainsi d'attaquer de façon spécifique).

Les méthodes de synthèse des dispositifs moléculaires sont les mêmes que celles de l'industrie pharmaceutique. Les chimistes partent d'un composé et le transforment progressivement, en ajoutant les réactifs appropriés, qui se lient en des sites précis. La synthèse nécessite parfois de nombreuses étapes, mais, progressivement, les morceaux s'assemblent pour former le dispositif moléculaire qui a les orbitales voulues. Quand les molécules visées sont obtenues, on utilise des techniques analytiques, telles la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire ou la spectroscopie de masse, pour déterminer ou confirmer la structure des molécules synthétisées. Ces diverses analyses apportent des informations différentes sur les molécules, notamment leur masse moléculaire, les angles entre les liaisons chimiques adjacentes, etc. En combinant ces informations, on détermine la structure de la molécule à chaque étape de sa synthèse.

Un de nos premiers dispositifs actifs était construit autour d'un groupe de trois noyaux benzéniques (avec, pour chacun, six atomes de carbone liés selon un cycle hexagonal), dont les orbitales se chevauchaient (elles étaient «conjuguées»). Nous avons affaibli les connexions entre les noyaux benzéniques, afin que de légères torsions ou ondulations affaiblissent ou bien renforcent la conjugaison des orbitales. Il ne manquait alors plus qu'une commande de cette torsion pour que l'on règle la circulation du courant dans la molécule.

De part et d'autre du noyau benzénique central de la molécule, nous avons ajouté des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et amine ($-\text{NH}_2$). Le nuage d'électrons est alors asymétrique, ce qui rend la molécule sensible aux champs électriques : un champ électrique appliqué à la molécule fait tourner le groupe benzène central. Nous avons ainsi un dispositif actif : chaque fois que nous appliquons une différence de potentiel entre les extrémités de la molécule, le champ électrique engendré déforme la molécule et interrompt la circulation du courant.

Quand on supprime la différence de potentiel, la molécule retrouve immédiatement sa forme initiale, et le courant circule à nouveau. La vitesse de commutation de la molécule est supérieure à celle de n'importe quel interrupteur à semi-conducteur.

Si la synthèse des dispositifs moléculaires est difficile, ce sont surtout les caractérisations électroniques qui ont ralenti la recherche. La difficulté essentielle était la mise au point de dispositifs de mesure de courants à des échelles moléculaires. Les progrès ont été favorisés par l'invention du microscope à effet tunnel, dans les années 1980, puis des microscopes à force atomiques qui en sont dérivés. Ces microscopes montrent les atomes et les molécules, et les déplacent même, sur des surfaces : une pointe métallique extrêmement fine, déplacée avec précision au-dessus d'une surface, enregistre la topographie de la surface et ses caractéristiques chimiques grâce à d'infimes courants électriques dus aux électrons qui s'échangent par effet tunnel entre la surface et la pointe (purement quantique, l'effet tunnel correspond à une probabilité non nulle de franchissement des barrières d'énergie par des particules). En balayant la surface avec la pointe, on obtient une image de la surface.

On assemble les composants moléculaires et on teste les associations par la microscopie à effet tunnel, mais, pour construire un ordinateur moléculaire, on devra regrouper un très grand nombre de composants moléculaires sur un support, et on devra organiser leurs interactions. Des méthodes d'auto-assemblage moléculaire semblent utiles pour ce but : en donnant aux molécules à regrouper des structures chimiques appropriées, on obtient leur organisation spontanée, sans intervention extérieure, tout comme des atomes s'ordonnent en cristaux, dans les solides.

La colle moléculaire

Dans nos recherches, nous utilisons l'auto-assemblage pour fixer un très grand nombre de molécules à une surface, généralement métallique (voir la figure 4). Une fois fixées, les molécules (de forme souvent allongée) se détachent en relief de la surface, comme une immense forêt d'arbres tous identiques et disposés de manière parfaitement régulière.

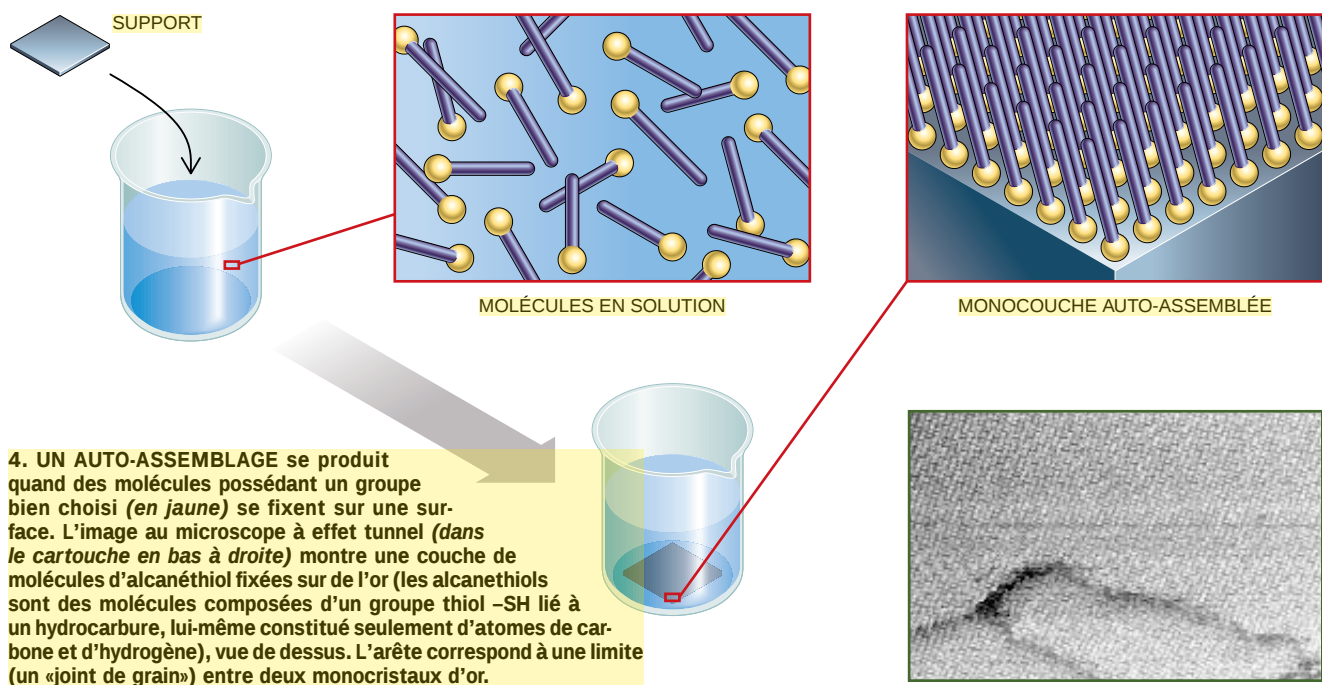
Les chimistes ont déjà étudié des systèmes d'auto-assemblage variés.

Dans nos travaux, nous fixons souvent des ensembles moléculaires à une surface métallique (en général, de l'or). L'affinité du groupe thiol $-\text{SH}$ (composé d'un atome de soufre et d'un atome d'hydrogène) pour l'or assure la fixation des molécules sur les surfaces ou sur la pointe. Pour déclencher l'auto-assemblage, nous plongeons une surface en or dans une solution des composants moléculaires, tous équipés de groupes terminaux thiol aux extrémités. Spontanément, les composants s'accrochent à la surface du métal.

Cet auto-assemblage est simple, mais il ne produit pas encore des circuits moléculaires. Pour obtenir ces derniers, on combine l'auto-assemblage avec d'autres techniques de fabrication, telle la photolithographie. Dans nos études, nous avons déjà utilisé cette technique pour former des couches d'interconnexion, ainsi que des trous dans le matériau isolant déposé. Dans ces trous, nous créons des contacts électriques et des zones où les composés moléculaires s'assemblent. Le système est finalement constitué de régions de molécules auto-assemblées, reliées par un réseau d'interconnexion.

Une démonstration convaincante de l'auto-assemblage appliqué à l'électronique moléculaire a été donnée en 1996 : Paul Weiss et ses collègues de l'Université de Pennsylvanie ont testé des molécules auto-assemblées que l'un de nous (J. Tour) avait synthétisées. Au cours de leur expérience, P. Weiss et ses collègues mélangèrent en solution des molécules conçues pour avoir des propriétés conductrices, ainsi que des molécules isolantes ; ils obtinrent une couche auto-assemblée où quelques molécules conductrices étaient dispersées parmi les molécules isolantes. En plaçant la pointe d'un microscope à effet tunnel au-dessus d'une des molécules conductrices, ils ont mesuré la conductivité qui, comme prévu, était bien supérieure à celle des molécules environnantes.

Simultanément, à l'Université Yale, l'un de nous (M. Reed) a mesuré les caractéristiques électriques d'une molécule isolée. Plus précisément, M. Reed et ses collègues ont mesuré la quantité de courant qui circulait à travers une molécule isolée. L'élément central du dispositif expérimental était un microscope à effet tunnel modifié, de sorte que l'on puisse placer deux pointes l'une en face de l'autre avec assez de précision et de stabilité mécanique pour «pin-



cer» une molécule (voir la figure 3). La molécule testée était très simple : c'était le benzènedithiol, composé d'un noyau benzénique et de deux groupes thiol, de part et d'autre, qui établissent le contact avec les deux pointes du microscope. La résistance de la molécule est de l'ordre de quelques dizaines de millions d'ohms.

On a ainsi déterminé que la molécule supporte un courant de 0,2 microampère sous une différence de potentiel égale à cinq volts : chaque seconde, un million de millions (10^{12}) d'électrons traverse la molécule sans qu'elle se dissocie. Ce courant limite est impressionnant, car les électrons ne traversent la molécule qu'en file indienne ; or on avait prévu qu'un courant intense dégagerait tant d'énergie que la molécule serait dégradée. Les mesures ont fait conclure que les électrons se déplacent dans la molécule sans dégager de chaleur.

Ces observations initiales de la conduction électrique dans les molécules ont été rapidement suivies par la mise au point de composants électroniques. Le plus simple est la diode, qui ne laisse passer les électrons que dans un seul sens. En 1997, Robert Metzger et ses collègues de l'Université de l'Alabama ont synthétisé une molécule où l'arrangement des orbitales dépend de la différence de potentiel appliquée. Dans leur système, l'agencement des orbitales est analogue aux barreaux d'une échelle. En appliquant la différence de potentiel dans un sens, on obtient une échelle dressée contre un

mur, et il faut beaucoup d'énergie pour grimper à l'échelle. Quand la tension a la polarité opposée, l'agencement des orbitales est comparable aux barreaux de l'échelle couchée sur le sol : on passe alors du premier au dernier barreau sans effort.

À Yale, d'autre part, Chong-Wu Zhou a adopté une démarche légèrement différente. Avec sa diode moléculaire, les différences d'alignement des niveaux d'énergie proviennent des contacts de la molécule avec la surface d'un métal. Cette approche donne également de bons résultats et a servi de point de départ pour la conception de composants et de circuits moléculaires plus intéressants et plus utilisables.

Mieux que le transistor

La recherche de tels circuits a commencé par l'étude d'une structure initialement construite par Kristin Ralls et Robert Buhrman, à l'Université Cornell. Cette structure comportait un trou minuscule, appelé nanopore, où l'on créait une «région active» par auto-assemblage d'un nombre relativement faible de composants moléculaires en une seule couche : dans un nanopore de 30 nanomètres de diamètre seulement, on obtient l'auto-assemblage d'un millier de composants moléculaires. Puis on déposait un contact électrique sur la monocouche auto-assemblée en évaporant du métal sous vide.

Après avoir utilisé cette méthode pour produire et tester des diodes molé-

culaires, l'équipe de Yale a rapidement étudié des mécanismes plus complexes : des commutateurs. Ces systèmes sont la base des ordinateurs ; quand ils amplifient aussi le courant, on peut les assembler pour former des circuits logiques complexes. Les transistors des circuits intégrés à base de silicium sont utiles parce qu'ils ont les deux fonctions de commutation et d'amplification.

L'équivalent moléculaire du transistor reste à inventer, mais les chimistes sont sur la bonne voie : l'interrupteur à torsion que nous avons décrit précédemment assure la première des deux fonctions. Ses performances sont remarquables : par exemple, la différence de conductivité entre l'état passant et l'état bloqué est supérieure à 1 000 (pour la diode microélectronique à base de semi-conducteurs, la «diode résonante à effet tunnel», la différence est seulement de l'ordre de 100).

À l'Université de technologie de Los Angeles, d'autre part, des expériences ont également montré que des couches de rotaxanes peuvent servir de diodes : les rotaxanes sont des molécules qui ressemblent à des haltères, où coulisser un anneau ; l'application d'une tension à une jonction contenant les molécules fait coulisser l'anneau d'une position à une autre, ce qui modifie l'alignement des orbitales et bloque la circulation du courant à travers les molécules. En combinant plusieurs jonctions, les chimistes de Los Angeles ont construit un mécanisme capable de remplir une

fonction logique simple. Des éléments de stockage de l'information ont également été obtenus. Dans notre interrupteur à torsion, notamment, nous avons changé l'unité électriquement active (le noyau benzénique central avec ses groupes nitro $-\text{NO}_2$ et amine $-\text{NH}_2$ opposés) en conservant seulement le groupe nitro, qui «aspire» les électrons. Ainsi les orbitales moléculaires pouvaient se modifier : elles s'étaient ou se localisaient selon l'état de charge du groupe central. Autrement dit, l'absence ou la présence de charge dans le groupe central modifie la conduction de la molécule. En chargeant le groupe nitro, nous blo-

quons la conduction, ce qui correspond à un «0» binaire. En revanche, quand aucune charge n'est stockée dans le groupe nitro, la conduction est forte, ce qui correspond à un «1» binaire.

Cette mémoire moléculaire conserve l'information pendant près de dix minutes, ce qui est bien supérieur à la durée de stockage dans les composants de mémoire vive (ou DRAM, pour *dynamic random access memory*) en silicium : ces derniers ne conservent l'information que pendant quelques millisecondes, de sorte qu'ils doivent être régulièrement «rafraîchis» par un circuit externe. La construction de l'élément de mémoire, qui n'a nécessité

qu'une modification simple de l'interrupteur à torsion, démontre la flexibilité et la facilité de transformation des mécanismes à l'échelle moléculaire.

Avis de recherche

Pourquoi les ingénieurs de recherche n'ont-ils pas encore abandonné l'étude des semi-conducteurs pour se consacrer aux systèmes moléculaires ? Parce que des problèmes fondamentaux subsistent.

D'une part, personne n'a encore construit de transistor moléculaire. Un transistor a trois bornes : l'une d'entre elles commande la circulation du cou-

L'électronique des molécules isolées

Les équipes qui s'intéressent à l'électronique moléculaire suivent généralement deux voies : certaines réalisent des composants moléculaires constitués de monocouches de molécules identiques ; d'autres s'intéressent aux propriétés mécaniques ou électroniques de molécules isolées. Au Centre d'élaboration de matériaux et études structurales, à Toulouse, nous nous consacrons exclusivement à la seconde voie, réunissant des compétences pour synthétiser des composants moléculaires, étudier les techniques d'interconnexion électriques, mécaniques ou optiques de ces composants, et élaborer la théorie de ces nouveaux systèmes.

Grâce à ces analyses théoriques et aux expériences qui les guident, nous optimisons notamment la composition chimique de fils moléculaires, afin de réduire l'affaiblissement des signaux électroniques sur la longueur des fils. Nous synthétisons des composés moléculaires modèles «à valence mixte», où la partie organique guide les électrons au cours du transfert entre deux atomes métalliques. Nous étudions ainsi des prototypes de commutateurs moléculaires, en expliquant leur fonctionnement par des mouvements électroniques précis, dans les molécules.

Nous explorons également des composants moléculaires où la connexion entre la molécule et des nano-électrodes métalliques est définie et reproductible. À cette fin, nous utilisons des microscopes à effet tunnel, en collaboration avec le Groupe *Nanoscale Sciences* des Laboratoire de recherche d'IBM à Zurich), et des nano-jonctions planes entre un métal, un isolant et un métal (MIM). En 1995, nous avons réalisé la première connexion électrique sur une seule molécule. Cette expérience faisait suite à la réalisation du premier commutateur avec un seul atome dans les laboratoires de recherches d'IBM à San José. Elle a été suivie, en 1996, par la réalisation d'un contact électrique sur un et deux atomes par la même équipe (dans l'expérience de P. Weiss citée par M. Reed et J. Tour, le microscope à effet tunnel n'a pas de contact avec les composants moléculaires ; il sert seulement à former une image).

Puis, à Toulouse, en 1997, nous avons inventé le premier amplificateur moléculaire utilisant une seule molécule : le fullérène C_{60} , composé de 60 atomes de carbone. Enfin, nous avons réalisé la première caractérisation électrique d'un fil moléculaire en 1999 : sur la surface en gradins d'un métal, nous avons placé ce fil, qui est comme une longue planche conductrice pourvue de «pattes» isolantes (voir *Pour la Science*, décembre 1999, page 76) ; en plaçant la pointe du microscope à diverses distances du bord métallique sur lequel repose un de ces fils, on mesure le passage du courant tunnel en fonction de la distance traversée.

En 1998, un très beau travail effectué à l'Université de Delft a permis de dépasser le cadre des expériences de laboratoires avec un microscope à effet tunnel, en réalisant le premier transistor moléculaire plan dont le canal source-drain est constitué par un seul nanotube de carbone de 1,4 nanomètre de diamètre. Notre maîtrise de la fabrication de nano-jonctions MIM entre électrodes distantes de moins de cinq nanomètres permet la réalisation des mêmes transistors avec une grille intégrée à la surface du dispositif. En outre, nos techniques de «peignage moléculaire» permettent la fabrication en parallèle de ces transistors à la surface de silicium monocristallin.

Une autre approche est utilisée par une équipe du CEA, à Saclay, qui a réussi la synthèse chimique et l'auto-assemblage de jolis fils moléculaires sur des nano-jonctions. L'auto-assemblage est clairement une méthode prometteuse.

L'Europe a toujours été et reste à la pointe dans le domaine de l'électronique moléculaire. L'Union européenne finance de nombreux projets de recherche en nano-électronique (moléculaire ou pas) dans le cadre du programme *Information Science and Technology* (« sciences et techniques de l'information ») et les États membres sont également très intéressés par les nanosciences. Non seulement la voie est tracée, mais la discipline progresse rapidement.

Christian JOACHIM et Jean-Pierre LAUNAY
Groupe électronique moléculaire, CEMES-CNRS, Toulouse