



Mission
Ressources
Compétences
Technologiques

1 Place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex

T. 01 45 07 51 51
F. 01 45 07 58 47
UPS 2274 - RCT

MRCT/ Novembre 2009

**MISSION DES RESSOURCES ET COMPETENCES
TECHNOLOGIQUES**

Appel à projets 2008-2009 : Bilan des projets subventionnés

37-08

N° d'identification du projet

Titre : CELINE : CEllule Liquide & NanosciencEs

Responsable du projet : Dumas Ph

Subvention attribuée (€) : 20 000

**Subvention engagée à ce jour (€) : 20 116,25 (engagé)
19 949,45 (facturé)**

Joindre le bilan financier en annexe

1 - Etat des lieux :

Effectivement les objectifs principaux annoncés, réalisables dans le cadre de l'enveloppe financière, ont été atteints. Toutefois des difficultés ont été rencontrées et des choix ont dû être effectués. Bref tour d'horizon :

-L'objectif principal était mesure de la conductance d'une molécule individuelle immergée dans son solvant. Il a été atteint et, même si cela n'a pas encore donné lieu à publication (en préparation), cela est déjà consigné dans une thèse (Thomas Léoni, Université de la Méditerranée, 2009).

-La dépendance en température n'a pu être mesurée car la somme allouée ne permettait pas l'achat de l'appareillage nécessaire. En la circonstance, cela n'a pas posé de problème majeur puisque la décision a été prise dès le début.

-Le transfert de technologie inter-laboratoires (programmé) dans la préparation de pointes métalliques, protégées par une enveloppe de cire a été mené à bien.

-Des expériences d'électrochimie (en particulier visant la fonctionnalisation de pointes) ont été réalisées.

-Le choix d'une électronique de commande des microscopes a été fait. Le matériel retenu est relativement bon marché (l'électronique elle-même coûte 2500 à 3000 Euros et le logiciel GXSM est un logiciel libre et gratuit. A comparer à plusieurs dizaines de k€ pour une version traditionnelle). Ce matériel a donné entière satisfaction. Pour en faire profiter un plus grand nombre, une action de formation (soutenue par la MRCT) a été mise en place fin 2009. Pour des raisons de calendrier, plusieurs participants (Paris,



dépasser les frontières



1 Place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex

T. 01 45 07 51 51
F. 01 45 07 58 47
UPS 2274 - RCT

Toulouse,..) n'ont pu se joindre à nous pour cette première formation qui n'a regroupé que des Marseillais (donc coût nul puisque les intervenants étaient bénévoles et qu'il n'y a eu aucun frais de déplacement). Toutefois, cette formation a été un réel succès puisque, à l'issue, 3 nouveaux systèmes ont été commandés par les participants conquis. A l'évidence cette action doit être prolongée aux autres acteurs du domaine en France. Nous réfléchissons aux meilleurs moyens de diffuser cette solution.

-Pour réaliser ces expériences, une cellule liquide (toute inox) a été usinée et un microscope à effet tunnel a été construit.

-Il était prévu d'usiner d'autres cellules liquides (en matériau isolant). Cela n'a pas (encore) été fait. La matière (kel-f) a bien été achetée mais les importantes restructurations (humaines et géographiques) des ateliers de mécanique du laboratoire en ont empêché la réalisation. Faire sous-traiter eût été délicat dans cette phase exploratoire. De toutes façons, c'était hors d'atteinte financière et cela ne nous a pas empêché d'avancer d'autres pans du projet au delà de nos espérances initiales.

Cet incident souligne, si besoin était, combien, au sein d'un laboratoire, l'existence de services techniques opérationnels est indispensable à ceux qui font du développement instrumental.

Ce travail mécanique reste toutefois d'actualité et nous espérons le voir aboutir bientôt.

2 - Retour d'expérience :

Des **expériences** impliquant les autres partenaires ont eu lieu (élaboration de pointes métalliques cirées, cellule liquide, ...). Elles se situent à la frontière de la physique et de la chimie. Nous tenons, en particulier à souligner la semaine qu'ont passé 2 chercheurs de Marseille chez le troisième partenaire à Paris pour apprendre certains tours de main technologiques.

Pour ce qui est des mesures de conductance sur molécule unique, il s'agit d'une **avancée significative** puisque c'est une première en France par ces méthodes. Ces résultats nous encouragent à poursuivre.

Outre ces expériences, le projet a d'ores et déjà plusieurs "**prolongements**" :

-l'un est la mise en place du logiciel GXSM. C'est une solution qui pourrait convenir à de nombreux laboratoires. Charge à nous de diffuser l'information.

-un autre est l'orientation du travail à l'IM2NP (autour de Louis Porte). En effet l'équipe s'investit dans la chimie sous pointe en milieu liquide et a obtenu pour cela des financements spécifiques.

-enfin, signalons que deux demandes d'ANR, s'appuyant partiellement sur ce qui a été appris lors du projet CELINE viennent d'être déposées par le CINaM. L'une en est le prolongement direct puisque ce sont des mesures sur molécule unique. L'autre est une retombée indirecte puisque c'est le savoir faire obtenu dans la préparation de pointes spécifiques par électrochimie qui est recyclé pour des applications en nano-optique.

3 - Publications/brevets :

-Thèse de Thomas Léoni, Université de la Méditerranée, 2009

-2 stages (2 x 10 semaines) d'IUT Mesures Physique en 2009.

-Une publication en préparation

-Pas de brevets

4 - Essaimage :



dépasser les frontières



Mission
Ressources
Compétences
Technologiques

1 Place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex

T. 01 45 07 51 51
F. 01 45 07 58 47
UPS 2274 - RCT

Le transfert le plus probable vers la communauté scientifique (mais il est trop tôt pour l'estimer) sera probablement celui de la diffusion de ces (bonnes) électroniques d'acquisition qui, pilotés par le logiciel GXSM, permettent, à bas coût :

- de remplacer un ensemble électronique/PC vieillissant quand les "upgrade" des fournisseurs sont hors d'atteinte
- de développer de nouveaux appareils pour la recherche ou pour l'enseignement
- de contribuer à homogénéiser "de manière libre" les systèmes d'acquisition de la communauté

5 - Appréciation personnelle de l'opération :

En fait si le projet ne s'est pas déroulé exactement comme initialement prévu, les objectifs ont globalement été atteints (c'est à dire dépassés dans certains domaines, en retrait dans d'autres).

Je trouve la démarche intéressante. En l'occurrence, elle pourrait avoir des retombées rapides sur la communauté (cf Essaimage), même si ce ne sont pas les retombées initialement attendues.

Indubitablement, même si nous avons prévu de travailler sur le sujet, ce soutien a "boosté" les choses.

J'aimerais que ce type de démarche (trop rare en France) puisse se développer. Je me permettrais deux suggestions (mais les conseillers ne sont pas les payeurs...) :

- laisser plus de temps dans l'élaboration des projets (je me rappelle que ça a été très court et que les acteurs des "réseaux" n'ont pas toujours des projets "murs" sous la main)
- susciter des démarches pilotés par des ingénieurs plus que par des chercheurs pour que le caractère technologique soit mis en avant.

Date et signature.

Fait à Marseille le 14 janvier 2010, Philippe Dumas



dépasser les frontières

6 - Annexes :

6-1 Dépenses imputées au projet CELINE:

6-2 Faits marquants (en image) du projet CELINE :

6.2.a. Réalisation d'une cellule liquide et d'un STM

La cellule tout-inox apparaît en éclaté ci-dessous :



Fig. Cellule Liquide tout-inox

Elle vient se poser sur le tube piezoélectrique du STM et la pointe (cf 6.2.b) est approchée à l'aide d'un moteur

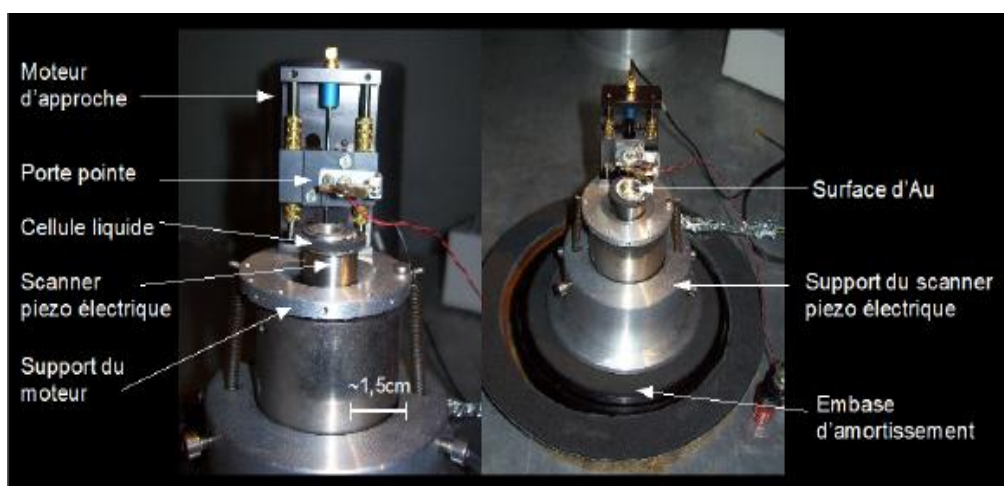


Fig. Représentation du STM développé et utilisé pendant le projet CELINE

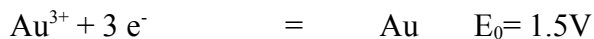
6.2.b. Préparation électrochimique de pointes d'or

Un des principaux problèmes dans les expériences que nous voulions réaliser, était la préparation de pointe en or. La préparation de ces pointes est

couramment réalisées par oxydation anodique de l'or en présence d'ions cyanures, toxiques.

Mais elle peut également être réalisée en présence d'ions chlorures, qui forment des complexes stables avec les ions Au^{3+} , AuCl_3 ou HAuCl_4 en milieu acide.

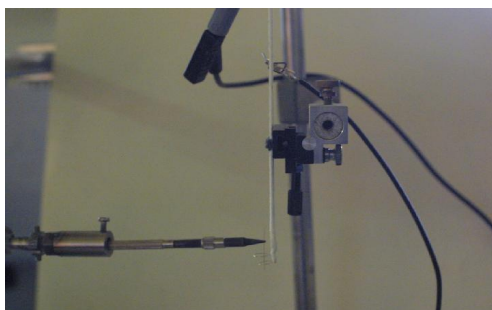
La réaction est la suivante :



Dans une cellule électrochimique où l'on utilise un fil d'or comme anode, et une contre électrode inerte, la réaction peut-être réalisée dans une solution aqueuse de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique. L'attaque électrochimique se produisant préférentiellement à l'interface électrode/liquide/atmosphère, l'érosion du fil d'or conduit à la formation de pointes.

Nous avons réalisé un dispositif expérimental présenté sur les 2 figures ci-dessous, où l'on forme 2 films suspendus d'électrolyte sur des anneaux de constantan (alliage Cu:Ni 60:40). Une différence de potentiel est appliquée entre ces deux anneaux à l'aide d'un potentiostat, et le contact électrique entre ces deux électrodes est assuré par un fil d'or qui subira une oxydation anodique à l'électrode portée au potentiel positif.

L'intérêt de ce dispositif est que lorsque le processus d'érosion électrochimique du fil est terminée, il se rompt, interrompant ainsi spontanément le circuit électrique.



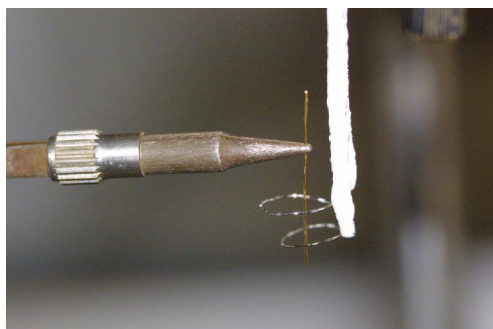
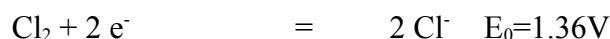


Fig. En haut: potentiostat et binoculaire. Au milieu et en bas: détails de la partie mécanique avec le double anneau. Dispositif expérimental de préparation électrochimique de pointes d'or : un fil d'or (diamètre 0.25mm) assure un contact électrique entre 2 films d'électrolyte. Une différence de potentiel entre les 2 électrodes est maintenue à l'aide d'un potentiostat, et le fil d'or subit une oxydation à l'anode (anneau du haut dans notre dispositif). Sous l'effet de l'oxydation le fil d'or subit une érosion. Lorsqu'il se rompt, interrompant le circuit électrique, nous avons formé une pointe d'or.

Un problème inhérent à l'oxydation anodique de l'or en présence de chlorure est la réaction d'oxydation des ions chlorures



qui va conduire à la production de chlore gazeux à l'anode. Cette production de gaz est gênante puisqu'elle conduit à la rupture des films d'électrolytes, ainsi qu'à une altération de la forme des pointes obtenues par érosion.

Au cours de la réaction électrochimique, il va y avoir une compétition entre la cinétique de complexation des ions aurates, et la cinétique de formation de chlore gazeux, et il est nécessaire de déterminer le potentiel qui va favoriser la réaction de complexation.

Les essais que nous avons menés avec des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, n'ont pas été satisfaisants. En effet dans la gamme de potentiel conduisant à une attaque du fil d'or (1.7-2V pour des solutions à 10% de HCl), nous n'avons pas réussi à supprimer la production de chlore gazeux, et les pointes obtenues ne sont pas de bonne qualité : surface piquetées, ou pointe irrégulières.



Fig. Attaque électrochimique d'un fil d'or dans une solution aqueuse de HCl 10%. La production de chlore gazeux contre l'électrode conduit à des pointes de piètres qualités au cours de nos essais.

Ce problème a été résolu en travaillant dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium, où pour des potentiels de l'ordre de 2.5 V nous avons obtenu des pointes de bonne qualité comment le montrent les figures ci-après.



Mission
Ressources
Compétences
Technologiques

1 Place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex

T. 01 45 07 51 51
F. 01 45 07 58 47
UPS 2274 - RCT

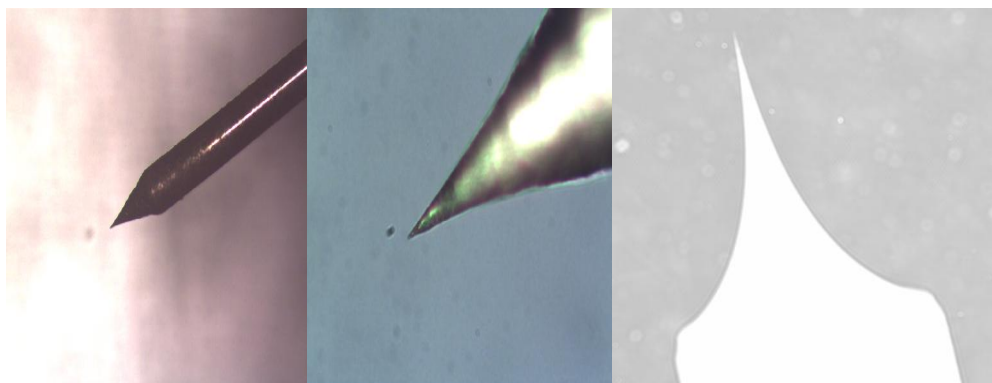


Fig. Attaque électrochimique d'un fil d'or dans une solution aqueuse de NaCl 50%. Le processus d'érosion produit des pointes de qualité suffisantes pour des applications en STM. A droite, pointe obtenue avec le processus optimisé.

Nous avons optimisé le processus, lors d'une visite dans l'équipe de P. Allongue au laboratoire PMC de l'école polytechnique (voir chapitre cirage de pointe). Nos meilleurs résultats sont maintenant obtenus pour des potentiels de l'ordre de 2.7-2.9V dans des solutions de NaCl à 70%.



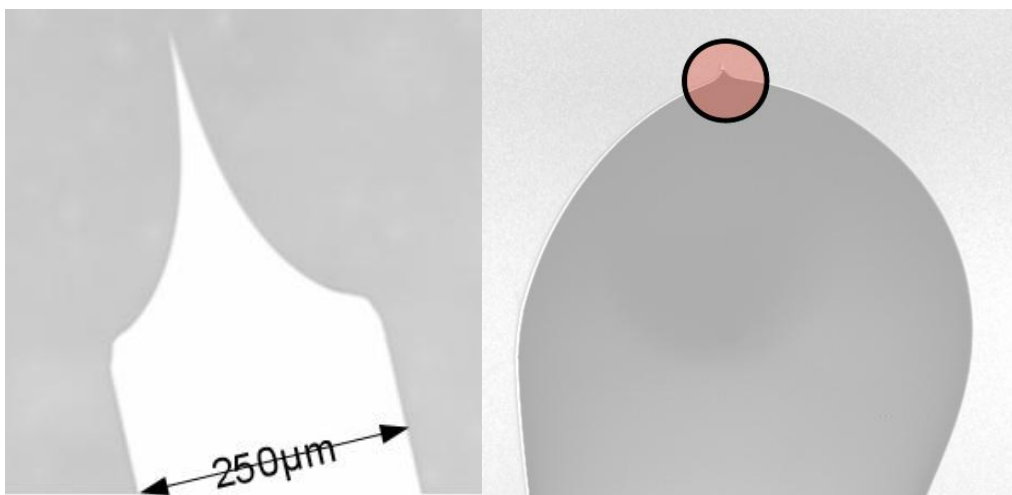
dépasser les frontières

6.2.c. Protection des pointes par de la cire

Pour certaines applications (dans des solutions trop conductrices) il est indispensable d'isoler les pointes (sauf leur toute extrémité) par de la cire pour ne mesurer que le courant tunnel (et non le courant Faradique). Ce savoir faire a été acquis à l'Ecole Polytechnique (Palaiseau) lors d'un séjour de deux chercheurs de Marseille fin 2008.

Cire utilisée : Apiezon W, excellente résistance aux électrolytes aqueux, non utilisable avec des solvants organiques

La figure ci-dessous illustre les résultats. Seul l'apex émerge de la boule de cire



6.2.d. Mesure de la conductance de molécules organiques en milieu liquide

Nos premières utilisations de la cellule liquide nous ont permis de mener à bien des expériences de mesure de conductance sur des molécules uniques de 4,4' bipyridine, en utilisant les éléments décrits plus haut et le STM en mode "jonction-brisée".

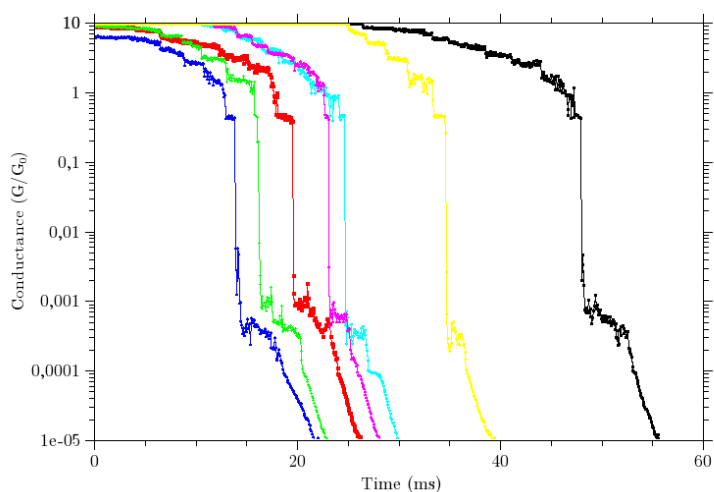


Fig. Courbes de conductance (en unité de G_0) des nanojonctions. Les paliers vers $0,001G_0$ traduisent la présence de molécules uniques.

Quelques courbes ne sauraient être représentatives de phénomènes aussi délicats à mesurer. On en mesure des milliers et on représente ces données sous forme d'histogramme comme ci-dessous.

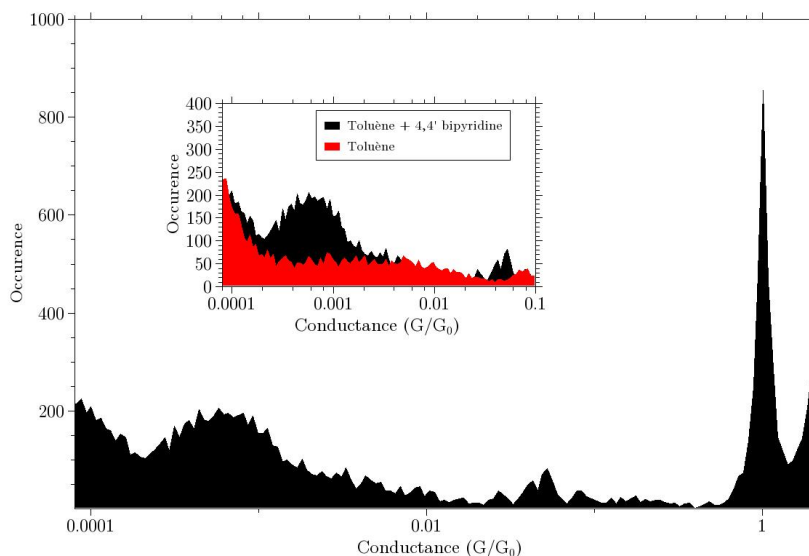


Fig. Histogramme des conductances. La contribution statistique des molécules à la conductance de la nanojonction est clairement discernable autour de $G/G_0 \sim 0,001$

6.2.d. Mise en place du logiciel GXSM et de la carte DSP Signal Ranger

A l'occasion du développement de ce projet, nous avons mis en place une nouvelle électronique d'acquisition d'image. Cette électronique est pilotée par un ordinateur sous Linux sur lequel est installé le programme libre et gratuit GXSM. La liaison entre le PC et l'électronique est un simple câble USB.



Fig. Dernière version de l'électronique utilisée. Les versions antérieures, tout aussi performantes mais moins souples d'emploi et amenées à ne plus être supportées par le fournisseur ont été délaissées notamment pour que les utilisateurs soient formés sur le dernier modèle.



Mission
Ressources
Compétences
Technologiques

1 Place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex

T. 01 45 07 51 51
F. 01 45 07 58 47
UPS 2274 - RCT

Le système a été testé avec succès sur d'autres microscopes à effet tunnel (développés au laboratoire ou commerciaux). Une première formation a été réalisée. Elle a regroupé 8 personnes (dont les deux intervenants).



Fig; Mise en route du contrôleur SPM open source (en haut) pour piloter un STM commercial opérant sous ultra-vide. A la suite de cette formation, 3 nouvelles électroniques ont d'ailleurs été commandées.



dépasser les frontières



Mission
Ressources
Compétences
Technologiques

1 Place Aristide Briand
92195 MEUDON Cedex

T. 01 45 07 51 51

F. 01 45 07 58 47

UPS 2274 - RCT



dépasser les frontières